



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

분자 내 회합성을 갖는
알콕시레이티드 알코올 혼합물의 상 거동

Phase Behavior of
Alkoxylated Alcohol Mixtures
Including Intramolecular Association

2015 년 8 월

서울대학교 대학원
공과대학 화학생물공학부
형 성 훈

국문 요약

분자 내 회합성을 갖는 알콕시레이티드 알코올 혼합물의 상 거동

형 성 훈

화학생물공학부

서울대학교 대학원

본 연구에서는 분자 내, 분자 간 수소결합이 동시에 존재하여 회합성이 강하게 나타나고, 이로 인해 상 거동 예측에 어려움을 나타내는 알콕시에탄올에 대한 상 거동 측정을 진행하였다. 알콕시에탄올은 여러 가지 알케인 또는 알코올과 혼합하여 각각의 상 거동을 비교하였다. 실험 조건은 두 가지로 나누었다. 하나는 100kPa, 80kPa, 60kPa에서 측정된 등압 상 평형 실험이고, 다른 하나는 303.15K, 318.15K, 333.15K에서 측정된 등온 상 평형 실험이다.

각각의 측정된 시스템은, 등압 시스템에 대하여, 기체상은 Second-Virial 상태방정식 그리고 액체상은 활동도 계수 모델(NRTL, UNIQUAC, Wilson)을 이용하여 계산하였고, 등온 시스템에 대하여, 기체상은 Peng-Robinson 상태방정식 그리고 액체상은 Peng-Robinson EoS에 Wong-Sandler 혼합 규칙을 결합한 후, 각각의

활동도 계수 모델(NRTL, UNIQUAC, Wilson)을 적용하여 계산하였다. 상 평형 계산 결과, 알콕시에탄올+알케인 시스템에서는 대부분의 모델들이 비교적 좋은 상 거동 예측 결과를 제공해 주었다. 하지만, 알콕시에탄올+알코올 시스템에서는 강한 회합성으로 인하여 상 거동 예측 성능이 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

따라서, 회합성이 고려되어 있는 QLF 모델과 QiALF 모델을 추가 적용하여 계산하였다. QLF 모델은 알콕시에탄올+알코올 시스템에 대하여 상당히 개선된 상 평형 예측 결과를 제공해 주었고, QiALF는 QLF보다 더 뛰어난 결과를 제공함을 알 수 있었다.

그런데, 수소결합에 대한 분배함수 중 분자 내 결합을 나타내는 기존의 물리적 항이 ideal gas limit 상태에서 이론적 오류가 존재함을 발견하였다. 본 연구에서는 밀도 항을 추가 적용 함으로써 이론적 오류를 해결할 수 있었다. 게다가 상 평형 예측 성능 또한 변함없이 훌륭하였으므로, 수정된 사항을 적용하여 기존의 QiALF 모델을 대체할 수 있게 되었다.

주요어 : 상 평형, 회합성 유체, 알콕시에탄올, 분자 내 · 분자 간 수소결합, Veytsman 통계, QLF · QALF · QiALF 상태방정식

학번 : 2008-22986

목차

국문 요약.....	i
목차.....	iii
표 목차.....	v
그림 목차.....	vii
1. 서론.....	1
1.1 개관.....	1
1.1.1 회합성 유체와 알콕시레이티드 알코올.....	1
1.1.2 회합성 상태방정식.....	6
1.2 이 연구의 목적 및 범위.....	10
2. 기체-액체 평형의 측정 및 상관관계.....	12
2.1 기체-액체 평형 실험.....	12
2.1.1 실험 물질.....	12
2.1.2 등압 실험 장치 및 실험 과정.....	13
2.1.3 등온 실험 장치 및 실험 과정.....	16
2.2 결과 및 고찰.....	19
2.2.1 실험 결과.....	19
2.2.2 불확실도(Uncertainty) 계산.....	46
2.2.3 일관성 검사(Consistency Test).....	50
2.2.4 상 평형 계산.....	62

3. 자가 회합성 시스템에 대한 상태방정식의 적용 및 개선.....	89
3.1 선행 연구의 검토 및 유도.....	89
3.1.1 QLF.....	90
3.1.2 QALF.....	94
3.1.3 QiALF.....	98
3.2 선행 연구의 적용.....	104
3.2.1 순수한 물질에 대한 결과.....	105
3.2.2 알콕시에탄올+알케인 혼합물에 대한 결과.....	109
3.2.3 알콕시에탄올+알코올 혼합물에 대한 결과.....	118
3.3 상태방정식의 개선.....	123
3.3.1 본 연구의 검토 및 유도.....	123
3.3.2 M 의 최적화.....	126
3.3.3 선행 연구와 본 연구의 결과 비교 및 고찰.....	130
4. 결론 및 향후 과제.....	140
5. 참고문헌.....	143
Abstract.....	151

표 목차

표 1.1 고전 열역학과 통계 열역학 사이의 관계.....	8
표 2.1 <i>n</i> -Heptane + C ₃ E ₁ 등압 평형 실험 데이터.....	20
표 2.2 <i>n</i> -Octane + C ₃ E ₁ 등압 평형 실험 데이터.....	22
표 2.3 <i>n</i> -Octane + C ₄ E ₁ 등압 평형 실험 데이터.....	24
표 2.4 Methanol + C ₃ E ₁ 등압 평형 실험 데이터.....	26
표 2.5 Ethanol + C ₃ E ₁ 등압 평형 실험 데이터.....	28
표 2.6 1-Propanol + C ₃ E ₁ 등압 평형 실험 데이터.....	30
표 2.7 1-Butanol + C ₃ E ₁ 등압 평형 실험 데이터.....	32
표 2.8 2-Propanol + C ₃ E ₁ 등압 평형 실험 데이터.....	34
표 2.9 2-Butanol + C ₃ E ₁ 등압 평형 실험 데이터.....	36
표 2.10 2,2-Dimethylbutane + C ₃ E ₁ 등온 평형 실험 데이터.....	38
표 2.11 2,3-Dimethylbutane + C ₃ E ₁ 등온 평형 실험 데이터.....	39
표 2.12 3-Methylpentane + C ₃ E ₁ 등온 평형 실험 데이터.....	40
표 2.13 Cyclohexane + C ₃ E ₁ 등온 평형 실험 데이터.....	41
표 2.14 2,2-Dimethylbutane + <i>iso</i> C ₃ E ₁ 등온 평형 실험 데이터.....	42
표 2.15 2,3-Dimethylbutane + <i>iso</i> C ₃ E ₁ 등온 평형 실험 데이터.....	43
표 2.16 3-Methylpentane + <i>iso</i> C ₃ E ₁ 등온 평형 실험 데이터.....	44
표 2.17 Cyclohexane + <i>iso</i> C ₃ E ₁ 등온 평형 실험 데이터.....	45
표 2.18 등압 기체-액체 평형 실험 데이터의 불확실도.....	48
표 2.19 등온 기체-액체 평형 실험 데이터의 불확실도.....	49
표 2.20 등압 실험에 대한 순수 성분의 물성.....	52
표 2.21 순수 성분에 대한 Antoine 상수.....	53

표 2.22	Van Ness 일관성 검사 결과와 르장드르 다항식 계수.....	54
표 2.23	순수 성분에 대한 기화 열(heat of vaporization).....	59
표 2.24	Wisniak Method 에 의한 일관성 검사 결과.....	60
표 2.25	등압 기체-액체 평형 계산 결과와 binary 파라미터.....	69
표 2.26	등온 실험에 대한 순수 성분의 물성.....	79
표 2.27	등온 기체-액체 평형 계산 결과와 binary 파라미터.....	80
표 3.1	순수 성분에 대한 Liquid Density 파라미터.....	106
표 3.2	순수 성분에 대한 QLF 모델 파라미터.....	107
표 3.3	순수 성분에 대한 QiALF 모델 파라미터.....	108
표 3.4	알콕시에탄올+알케인 시스템에 대한 모델 별 성능비교.....	110
표 3.5	알콕시에탄올+알코올 시스템에 대한 모델 별 성능비교.....	119
표 3.6	M 에 따른 알콕시에탄올의 QiALF 파라미터 변화.....	127
표 3.7	QiALF 계산에 사용 된 C_3E_1 의 $\tilde{\rho}$ 에 대한 계산 결과.....	131
표 3.8	QiALF 와 QiALF D 의 상 평형 계산 성능 비교.....	132

그림 목차

그림 1.1 순수한 알코올의 수소결합.....	3
그림 1.2 순수한 알콕시에탄올의 수소결합.....	4
그림 1.3 알콕시에탄올+알코올 시스템의 분자 내, 분자 간 수소결합....	5
그림 1.4 상태방정식의 발전 개략도.....	9
그림 2.1 등압 기체-액체 평형 실험 장치의 개략도.....	14
그림 2.2 등온 기체-액체 평형 실험 장치의 개략도.....	17
그림 2.3 <i>n</i> -Heptane + C ₃ E ₁ 그리고 <i>n</i> -Octane + C ₃ E ₁ 에 대한 등압 상 평형 다이어그램.....	74
그림 2.4 <i>n</i> -Octane + C ₄ E ₁ 에 대한 등압 상 평형 다이어그램.....	75
그림 2.5 Methanol + C ₃ E ₁ 그리고 Ethanol + C ₃ E ₁ 에 대한 등압 상 평형 다이어그램.....	76
그림 2.6 1-Propanol + C ₃ E ₁ 그리고 1-Butanol + C ₃ E ₁ 에 대한 등압 상 평형 다이어그램.....	77
그림 2.7 2-Propanol + C ₃ E ₁ 그리고 2-Butanol + C ₃ E ₁ 에 대한 등압 상 평형 다이어그램.....	78
그림 2.8 2,2-Dimethylbutane + C ₃ E ₁ 그리고 2,3-Dimethylbutane + C ₃ E ₁ 에 대한 등온 상 평형 다이어그램.....	84
그림 2.9 3-Methylpentane + C ₃ E ₁ 그리고 Cyclohexane + C ₃ E ₁ 에 대한 등온 상 평형 다이어그램.....	85
그림 2.10 2,2-Dimethylbutane+ <i>iso</i> C ₃ E ₁ 그리고 2,3-Dimethylbutane + <i>iso</i> C ₃ E ₁ 에 대한 등온 상 평형 다이어그램.....	86

그림 2.11 3-Methylpentane+ <i>iso</i> C ₃ E ₁ 그리고 Cyclohexane+ <i>iso</i> C ₃ E ₁ 에 대한 등압 상 평형 다이어그램.....	87
그림 3.1 <i>n</i> -Heptane + C ₃ E ₁ 그리고 <i>n</i> -Octane + C ₃ E ₁ 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램.....	112
그림 3.2 <i>n</i> -Octane + C ₄ E ₁ 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램.....	113
그림 3.3 2,2-Dimethylbutane + C ₃ E ₁ 그리고 2,3-Dimethylbutane + C ₃ E ₁ 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램.....	114
그림 3.4 3-Methylpentane + C ₃ E ₁ 그리고 Cyclohexane + C ₃ E ₁ 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램.....	115
그림 3.5 2,2-Dimethylbutane+ <i>iso</i> C ₃ E ₁ 그리고 2,3-Dimethylbutane + <i>iso</i> C ₃ E ₁ 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램.....	116
그림 3.6 3-Methylpentane+ <i>iso</i> C ₃ E ₁ 그리고 Cyclohexane+ <i>iso</i> C ₃ E ₁ 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램.....	117
그림 3.7 Methanol + C ₃ E ₁ 그리고 Ethanol + C ₃ E ₁ 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램.....	120
그림 3.8 1-Propanol + C ₃ E ₁ 그리고 1-Butanol + C ₃ E ₁ 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램.....	121
그림 3.9 2-Propanol + C ₃ E ₁ 그리고 2-Butanol + C ₃ E ₁ 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램.....	122
그림 3.10 M 에 따른 알콕시에탄올의 AADP 변화.....	129

그림 3.11 n -Heptane + C_3E_1 그리고 n -Octane + C_3E_1 에 대한 QIALF 모델의 상 평형 다이어그램.....	134
그림 3.12 n -Octane + C_4E_1 그리고 Methanol + C_3E_1 에 대한 QIALF 모델의 상 평형 다이어그램.....	135
그림 3.13 2,2-Dimethylbutane + C_3E_1 그리고 2,3-Dimethylbutane + C_3E_1 에 대한 QIALF 모델의 상 평형 다이어그램.....	136
그림 3.14 3-Methylpentane + C_3E_1 그리고 Cyclohexane+ C_3E_1 에 대한 QIALF 모델의 상 평형 다이어그램.....	137
그림 3.15 2,2-Dimethylbutane+ $isoC_3E_1$ 그리고 2,3-Dimethylbutane + $isoC_3E_1$ 에 대한 QIALF 모델의 상 평형 다이어그램.....	138
그림 3.16 3-Methylpentane+ $isoC_3E_1$ 그리고 Cyclohexane+ $isoC_3E_1$ 에 대한 QIALF 모델의 상 평형 다이어그램.....	139

1. 서론

1.1 개관

1.1.1 회합성 유체와 알콕시레이티드 알코올

회합성 유체란, 분자 또는 작용기 사이에 특별한 인력이 작용하는 유체를 일컫는다. 이러한 인력의 대부분은 알코올의 작용기인 하이드록실기($-OH$)에서 기인하는 수소결합이라고 볼 수 있다. 따라서, 회합성 유체에 대한 연구는 유체의 수소결합에 대한 연구와 일맥상통한다.

유체가 회합성을 띄게 되면, 증기압, 엔탈피, 엔트로피 등 여러 열역학적 물성들이 변하게 된다. 또한, 회합성 유체 혼합물은 자가 회합(Self association), 교차 회합(Cross association) 등 다양한 종류의 수소결합을 일으키게 된다. 이로 인하여, 회합성 유체에 대한 물성이나 상 거동 등을 열역학적 이론으로 해석할 때, 종종 난항을 겪게 된다. 다행스럽게도 지난 몇 년간 회합성 유체와 관련된 많은 연구들이 진행되어 왔고, 그 결과물들이 조금씩 성과를 보이고 있는 중이다.

하지만, 알콕시에탄올과 같은 알콕시레이티드 알코올은 특별한 분자 구조로 인하여 아직도 많은 연구가 필요하다. 먼저, 알콕시에탄올은 계면활성제의 한 종류로써, 그 중에서도 식품 산업, 의약 산업 그리고 석유화학 산업까지 광범위하게 쓰이고 있는 비 이온성 계면활성제이다. 때문에, 알콕시에탄올에 대한 물성과 상 거동 데이터를 정확하게 아는 것은 관련 공정 업무에 매우 중요하다. 그런데, 이와 관련하여 알려진 데이터는 소수 [1-7]에 그치고 있다.

(그림 1.1)에서 볼 수 있듯, 알코올 기반의 회합성 유체가 하이드록실기($-OH$)만을 갖고 분자 간 수소결합만을 이루는 것과 달리, (그림 1.2)의 알콕시에탄올은 한 분자에 에테르기($-O-$)와 하이드록실기($-OH$)를 동시에 지니고 있어서 분자 내 수소결합과 분자 간 수소결합이 동시에 나타나게 된다. 게다가, 알콕시에탄올이 알코올과 같은 또 다른 하이드록실기와 혼합되면, (그림 1.3)과 같이 그 회합성은 급격히 증가하게 되어 더욱 더 상 거동 예측을 어렵게 한다. 아쉽게도, 앞서 연구된 많은 회합성 모델들은 분자 내 수소결합을 고려하지 않기 때문에 알콕시에탄올의 특별한 회합성과 상 거동을 제대로 예측하는 데에는 한계가 있다.

Veytsman 통계[8]는, 이러한 문제를 해결하는데 도움이 된다. Veytsman 통계를 이용하면, 회합성 유체 안에 존재하는 모든 수소결합을 통계학 적인 수치로 표현할 수 있다. 그리고 이를 고전 열역학(Classical thermodynamics)과 결합하여 상태방정식을 만들면, 회합성 유체의 상 거동을 예측할 수 있다. 이는 알콕시에탄올에 대해서도 적용이 가능하다. 분자 내, 분자 간 수소결합을 통계적으로 나눈 뒤에 proton donor 와 proton acceptor 의 역할을 고려하면, 알콕시에탄올에 대한 모든 수소결합을 잘 예측할 수 있다.

단, Veytsman 통계를 이용한 상태방정식과 상 평형 계산이 정확성을 갖기 위해서는 각각의 작용기 사이의 수소결합에 대한 에너지 값을 잘 적용해야 한다. 다행히도 에테르기와 하이드록실기에 대한 수소결합 에너지는 비교적 잘 알려져 있기 때문에, 알콕시에탄올에 대한 더 정교한 열역학적 접근이 가능할 것으로 생각된다.

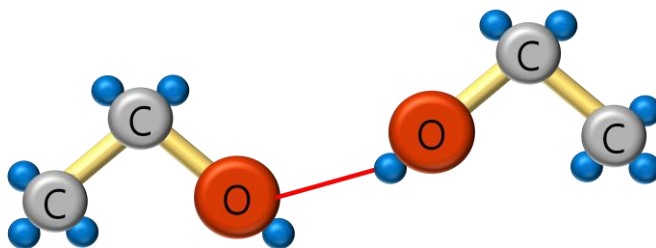


그림 1.1 순수한 알코올의 수소결합

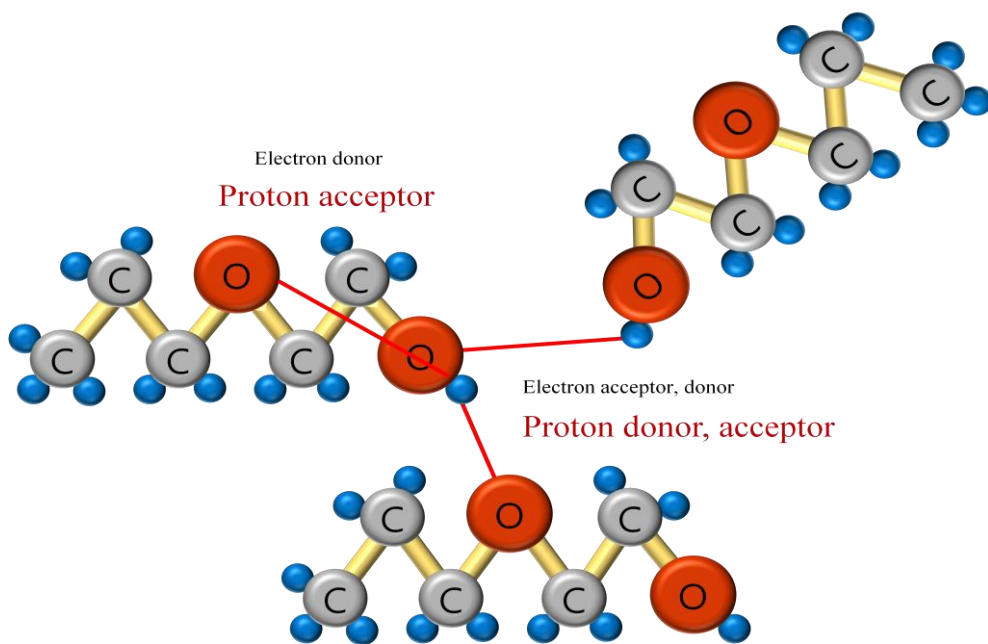


그림 1.2 순수한 알코시에탄올의 수소결합

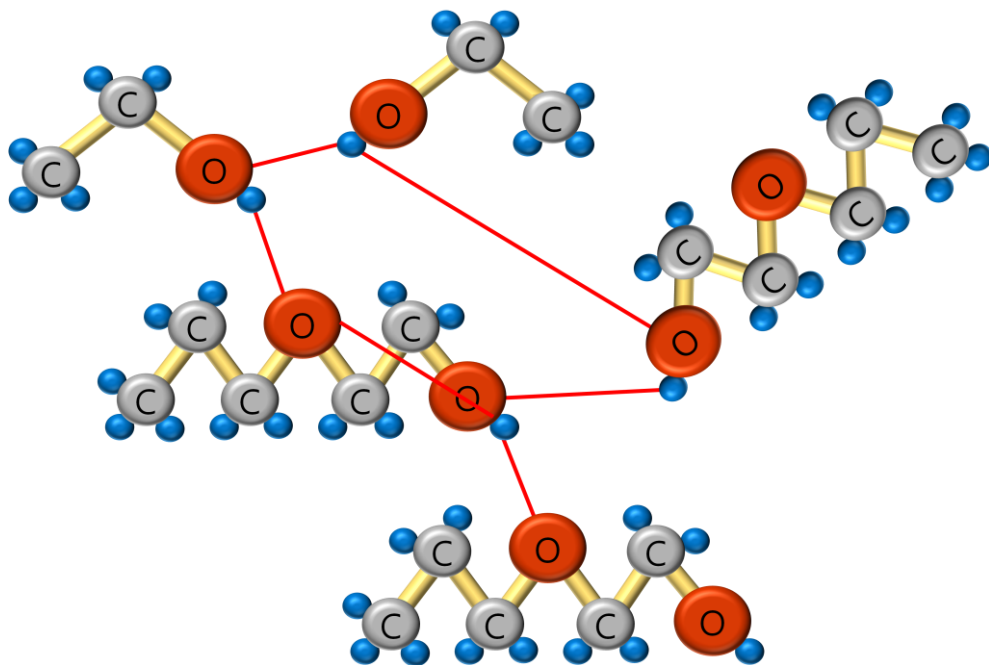


그림 1.3 알콕시에탄올+알코올 시스템의 분자 내, 분자 간 수소결합

1.1.2 회합성 상태방정식

지난 몇 년간, 용액 속에서 수소결합의 영향을 고려할 수 있는 다양한 모델들이 제안되어 왔다. 이러한 모델들을 회합성 모델이라고 한다. 회합성 모델은 수소결합을 이룰 수 있는 물, 알코올, 산, 아민 그리고 페놀 등 높은 극성 또는 강한 회합성을 지닌 성분을 포함하는 혼합물의 상 평형을 잘 설명해 준다. 동종의 분자 사이에서 일어나는 수소결합은 자가 회합(Self association)이라 하며, 서로 다른 종류의 분자 사이에서 일어나는 수소결합을 교차 회합(Cross association)이라 한다. 회합성 모델에 대한 개관은 Economou 와 Donohue[9] 그리고 Donohue 와 Economou[10]에 의해 잘 정리 되었다. 이들에 따르면, 회합성 모델은 크게 3 부류로 구분할 수 있다. 화학적 이론(Chemical theories)[11], (APACT[12-14]), 격자 유체 이론(Lattice fluid theories)[15] 그리고 섭동 이론 (Perturbation theories), (SAFT[16,17], ESD[18], CPA[19])이 그것이다.

화학적 이론은 새로운 종의 형성에 근간을 두고 있다. 회합성의 정도는 온도, 성분 그리고 밀도의 함수로써의 형태를 갖는 올리고머들 (oligomers)의 수에 의해 결정되며, 새로운 종은 그들의 단분자 (monomer)와 반드시 같은 분자 물성을 갖는다. 화학적 이론의 기본 개념은 Dolezalek[20]에 의해 제안되었다. 초기 화학적 모델들은 활동도 계수의 형태로 설명되었고, Heidemann 과 Prausnitz[11]가 화학적 이론을 이용하여 closed form 의 회합성 상태방정식을 처음으로 개발하였다. 이후 두 부류의 화학적 상태방정식이 개발되었는데, 하나는 cubic physical part 로 이루어진 3 차 상태방정식[13,14,21]이고, 다른 하나는 non-cubic physical term 을 가진 APACT[22,23]이다.

격자 이론은 격자 안에서 인접한 서로 다른 분자의 세그먼트(segment)들 사이에 형성되는 결합의 수를 설명하는데, 결합의 수가 회합성의 정도를 결정짓는다. 이 이론은 Sanchez 와 Lacombe[24,25]에 의하여 처음 제안되었고, 이후 회합성을 고려하여 LFAS[26], LFHB[15]와 같은 모델이 개발되었다. LFAS 는 화학적 이론을 격자이론에 적용한 것으로, 회합 현상을 화학 반응으로 보고 회합체의 존재를 가정하였다. 하지만, LFHB 는 회합체의 존재를 무시하고, 유체의 분자 사이에서 일어나는 수소결합에 대한 경우의 수를 Veytsman 통계[8]를 이용하여 직접 정의 한 후, (표 1.1)에서와 같이 고전 열역학과의 관계를 이용하여 상태방정식으로 표현하였다.

마지막으로 섭동 이론은 수소 결합에 대한 총 에너지를 통계역학으로부터 계산하는 것을 말하는데, 수소결합에 대한 중요 파라미터가 분자당 결합 사이트의 수를 의미한다. 대표적인 섭동 이론 모델로는 SAFT[16,17]가 있는데 Werheim 의 이론[27-30]에 근간을 두고 개발되었다. 이후, SRK 에 SAFT 회합 항을 결합하여 간소화 한 CPA[19] 모델 등 SAFT 는 여러 가지 방식으로 응용[31-37]되었다.

위의 세 이론들은 상태방정식을 통한 열역학적 모델로 설명될 때 물리적 힘에 의한 차이를 나타내는 physical 항과, 수소결합 또는 준 화학 인력(quasi-chemical interaction)에 의한 영향을 나타내는 association 항으로 나누어 설명되어진다.

회합성 모델들은 1980 년대 이후에 광범위하게 개발되어 왔고, 현재에는 수소결합의 영향을 세분화 한, 다수의 선택 가능한 열역학 상태방정식이 존재한다. (그림 1.4)에 초기의 비 회합성 3 차 상태방정식부터 최근의 회합성 상태방정식까지 열역학 상태방정식이 전체적으로 어떻게 발전하였는지 그 개략도를 나타내었다.

표 1.1 고전 열역학과 통계 열역학 사이의 관계

Classical Thermo- dynamics	Statistical Thermodynamics	
	Canonical ensemble	Grand canonical ensemble
U	$kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V,N}$	$kT \left[\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V,\mu} \right]$
S	$k \left[\ln Q + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V,N} \right]$	$k \left[\ln \Xi + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V,\mu} \right]$
PV	$kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T,N}$	$kT \ln \Xi$
H	$kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right]$	$kT \left[\ln \Xi + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln T} \right)_{V,\mu} \right]$
A	$-kT \ln Q$	$kT \left[\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V} - \ln \Xi \right]$
G	$-kT \left[\ln Q - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{T,N} \right]$	$kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \mu} \right)_{T,V}$

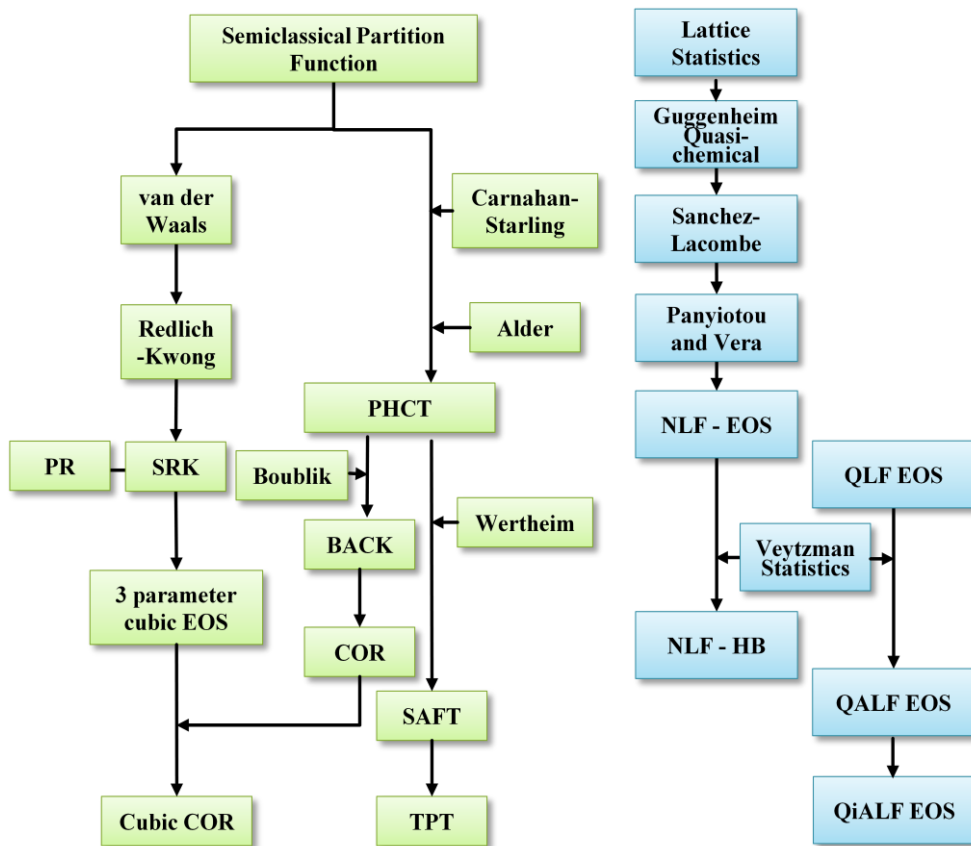


그림 1.4 상태방정식의 발전 개략도

1.2 이 연구의 목적 및 범위

오늘날 대부분의 공정 산업은 최소의 비용으로 가장 효율적으로 생성물을 얻거나 분리하는 것을 목표로 하고 있다. 이를 위해 효율적인 촉매를 사용하거나, 특정한 온도와 압력 하에서 일어나는 정확한 상 분리 또는 상 평형과 같은, 물질의 상 거동에 대한 정확한 이해가 요구되고 있다. 또한 이를 공정 예측에 어떻게 적용할지, 얼마나 정확한 계산 결과를 이끌어낼 지를 아는 것은 공정의 단계를 최소화 함으로써 전체 공정을 최적화 하는데 도움이 된다. 그러나 아쉽게도 많은 공정 설계 업무에서 상 거동과 관련된 열역학 해석의 어려움으로 인하여 공정 예측에 난항을 겪거나 이를 무시하고 기초적인 이론만을 고집하여 더 좋은 결과를 얻지 못하는 사례들을 쉽게 발견하곤 한다. 따라서 본 연구에서는 부재되어있는 정확한 상 평형 데이터의 축적 및 이를 잘 예측할 수 있는 공정 모델의 개선과 열역학적인 해석을 목표로 한다.

앞서 언급하였듯이, 계면활성제, 특히 비 이온성 계면활성제는 그 사용 범위가 계속해서 증가하고 있는 상황이지만, 알콕시에탄올을 비롯한 알콕시레이트드 알코올에 대한 상 거동 시스템은 보고된 바가 많지 않다. 따라서, 본 연구에서는 알콕시에탄올을 포함하는 여러 이성분계 혼합물의 상 거동 시스템을 측정하고 이에 해당하는 열역학 공정 모델에 대하여 연구하였다.

본 연구의 실험은 실험 조건에 따라 크게 등압 기체-액체 평형 실험과 등온 기체-액체 평형 실험으로 나누어지고, 시스템에 따라서는 알콕시에탄올(Alkoxyethanol)과 알케인(Alkane) 또는 알콕시에탄올과 알코올(Alcohol)로 나누어진다. 세부적으로는 알케인, 알코올 그리고 알콕시에탄올이 체인 길이 또는 이성질체에 따라 어떠한 상 거동의 차이를 나타내는지 살펴보았다.

본 논문의 제 2 장에 각 시스템에 대한 상 평형 측정 데이터를 수록하였다. 각각의 측정된 시스템은, 등압 시스템에 대하여, 기체상은 Second-Virial 상태방정식[38] 그리고 액체상은 활동도 모델(NRTL[39], UNIQUAC[40], Wilson[41])을 이용하여 계산하였고, 등온 시스템에 대하여, 기체상은 Peng-Robinson 상태방정식[42] 그리고 액체상은 Peng-Robinson EoS 에 Wong-Sandler 혼합 규칙[43]을 결합한 후, 각각의 활동도 모델(NRTL[39], UNIQUAC[40], Wilson[41])을 적용하여 계산하였다.

제 3장에서는 2장에서 계산에 사용된 3차 상태방정식의 한계를 극복하고 더 나은 상 평형 예측 결과를 제공하기 위해, 회합성 상태방정식인 QLF[44]와 QiALF[45] 모델을 추가 적용하고 그 결과를 비교하였다. QiALF 모델에는 본 연구에 사용된 알콕시에탄올에 대한 모든 수소결합을 고려하기 위해 분자 내, 분자 간 수소결합을 모두 고려할 수 있는 확장된 Veytsman 통계[8]가 사용되었다.

제 3장의 후반부에는 기존 모델의 이론적 오류와 개선 방안을 언급하고 개선된 상태방정식의 상 평형 예측 성능을 비교 분석 하였다. 수소결합에 대한 분배함수 중 분자 내 결합을 나타내는 기존의 물리적 항의 ideal gas limit 상태에 대한 이론적 오류는 밀도 항을 추가 적용 함으로써 해결하였다. 이 과정에서 추가 적용으로 인한 변화를 관찰하고, 그 변화를 최적화 하기 위한 과정을 함께 수록하였다.

본 연구를 통하여 알콕시에탄올 혼합물에 대한 여러 상 평형 데이터를 축적하고 관련 시스템에 대한 상 거동을 예측할 수 있게 되었다. 또한 분자 내, 분자 간 회합을 일으키는 시스템에 대한 열역학적 해석에도 도움을 줄 수 있었다. 이를 통해 관련 공정 산업의 육성에 이바지할 수 있기를 기대해 본다.

2. 기체-액체 평형의 측정 및 상관관계

2.1 기체-액체 평형 실험

2.1.1 실험 물질

계면활성제

에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르(Ethylene glycol monopropyl ether, 2-Propoxyethanol, C_3E_1 , min. 99.4%), 에틸렌 글리콜 아이소프로필 에테르(Ethylene glycol isopropyl ether, 2-Isopropoxyethanol, $isoC_3E_1$, min. 99%) 그리고 에틸렌 글리콜 부틸 에테르(Ethylene glycol butyl ether, 2-Butoxyethanol, C_4E_1 , min. 99%)은 모두 Sigma Aldrich(세인트루이스, 미주리, 미국)에서 구매하였다.

알케인

n-헵테인(n-Heptane, min. 99%)과 2,3-디메틸부테인(2,3-Dimethylbutane, min. 99%)은 Tokyo Chemical Industry(동경, 일본)에서 구매하였고, n-옥테인(n-Octane, min. 99%)과 2,2-디메틸부테인(2,2-Dimethylbutane, min. 99%), 3-메틸펜테인(3-Methylpentane, min. 99%) 그리고 싸이클로 헥세인(Cyclohexane, min. 99.9%)은 Sigma Aldrich(세인트루이스, 미주리, 미국)에서 구매하였다.

알코올

메탄올(Methanol, min. 99.9%), 에탄올(Ethanol, min. 99.8%), 1-프로판올(1-Propanol, min. 99.9%), 1-부탄올(1-Butanol, min. 99.8%), 2-프로판올(2-Propanol, min. 99.5%) 그리고 2-부탄올(2-

Butanol, min. 99.5%)은 모두 Sigma Aldrich(세인트루이스, 미주리, 미국)에서 구매하였다.

실험에 사용된 모든 물질의 보장 순도는 GC(Gas Chromatography) 또는 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)에 의한 기준으로 제조사에서 보증한 값이다. 또한, 본 연구실의 GC 로 확인한 결과 역시 추가 peak 가 발생하지 않았기에 별도의 정제 과정 없이 실험에 사용되었다. 단, 등온 실험의 경우에 한하여 degassing 작업은 선행되었다.

2.1.2 등압 실험 장치 및 실험 과정

등압 기체-액체 평형 실험은 i-Fischer Engineering GmbH(독일)의 VLE 602 장치를 이용하여 측정 되었으며, 그림 2.1 에 장치의 개략도를 첨부하였다.

장치의 원리는 다음과 같다. 목표로 하는 대략적인 조성의 혼합물을 주입하고 원하는 조건으로 압력과 히팅 파워를 설정하면 잠시 뒤 혼합물이 끓기 시작하고, 증발된 증기는 평형 셀 안에서 셀 상부와 하부로 분리된 뒤 다시 냉각되어 순환을 하게 된다. 이때 셀 안에서 평형 조건이 충분히 이루어 질 수 있도록 순환 속도는 기체 상 흐름을 기준으로 초당 1~2 방울이 유지 되도록 히팅 파워를 조절한다. 순환 속도가 적절히 유지되면, 주어진 압력에서 평형 셀 내부의 온도는 등락을 보이다가 일정한 온도로 수렴을 하게 된다. 만약, 온도의 수렴 값이 최소 20 분 이상 $\pm 0.1K$ 이내에서 움직인다면, 이때의 압력과 온도를 평형 상태라 가정하고 이 상태에서 기체 순환부와 액체 순환부의 흐름 일부를 각각 채취하여 분석한다. 이 과정을 3~5 회 반복하여 평균

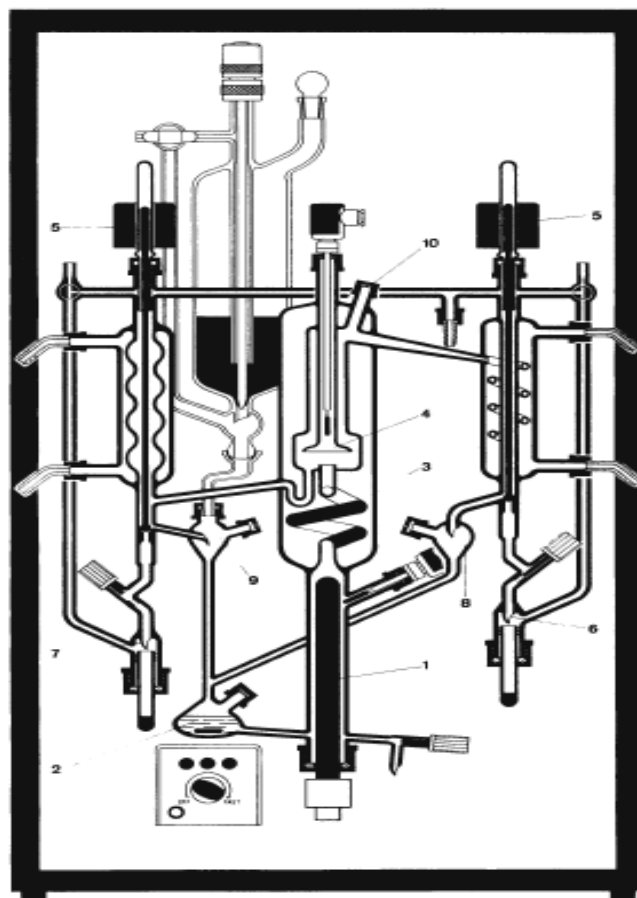


그림 2.1 VLE 602의 개략도 : 1. Electric heater; 2. Magnetic stirrer; 3. Cotrell pump; 4. Equilibrium chamber 5. Sampling loop controller; 6. Liquid sampling valve; 7. Vapor sampling valve; 8,9. Direct sampling valve for gas-tight syringe; 10. Gas sampling port

치를 구하고 이 PTxy 값을 평형 압력, 평형 온도 그리고 평형 조성으로 본다. 원하는 조성 범위 내에서 시료의 조성을 변화시켜 가며 위 과정을 모두 반복하면, 결국 최종적인 기체-액체 평형 데이터 (VLE)를 얻게 된다.

실험 장치는 모두 유리관으로 연결되어 있고, 상 분리와 평형이 일어나는 평형 셀 외부에는 별도의 히팅 멘틀을 설치하여 단열 조건을 극대화 시켰다. 또한 셀 내부의 코트렐 펌프(Cottrell pump)가 기체상과 액체상이 서로 잘 혼합될 수 있도록 한다. 온도는 히팅 셀과 평형 셀 내부에서 각각 측정되며, 제조사에서 보증한 정확도 (accuracy)는 0.1 K 이다. 압력은 Fischer digital manometer 로 측정되었고 제조사에서 보증한 정확도(accuracy)는 100kPa 기준으로 0.05 kPa 이내 이다. 채취한 시료의 분석은 기체 크로마토그래피 (GC)로 진행되었으며, 사용된 GC 는 TCD(Thermal Conductivity Detector) 방식이 사용되었다. 여기에 사용 된 컬럼은 Porapak Q 컬럼(1.83m long; 3.18mm diameter; mesh range 80/100)이고 캐리어 가스(Carrier gas)로 헬륨이 사용되었다.

2.1.3 등온 실험 장치 및 실험 과정

본 실험은 등압 기체-액체 평형 실험과 달리 PTx 만을 측정한 뒤, y 는 EoS 계산을 통해 얻는 실험으로써 자체 제작한 저압용 등온 셀을 이용하여 측정하였으며, 그 개략도를 그림 2.2 에 첨부하였다.

평형 셀 내부의 부피는 약 125ml 로 스테인리스 재질인 'Sus 316'을 이용하여 제작되었으며 압력센서, 온도센서, 진공밸브 그리고 시료 주입 실린더가 각각 연결되어있다. 압력센서는 'Honeywell'로부터 공급하였고, 지시계는 'Red Lion'사의 것을 사용했다. 또한, 온도계는 'Fluke'로부터 공급받았고, 지시계는 같은 것이 사용 되었다. 제조사가 제공한 압력계의 정확도(accuracy)는 0.11 kPa 이며, 온도계는 한국 산업 기술 시험원(KTL)에 의뢰하여 정확도(accuracy)를 0.005 K 으로 보정 하였다. 순환식 수조는 0.01 K 단위로 조절되는 'Polyscience'사의 것을 사용하였고, 진공펌프는 '우성진공', 트랩은 '대한 과학'으로부터 각각 공급하였다. 장치에 사용된 각종 밸브는 모두 female 타입으로, 'Swagelok'의 진공용 밸브인 (6LVV-DPRFR4-P) 제품이 사용되었다.

장치의 정확도에 대한 검증은 순수한 물질에 대하여 Antoine 식을 이용해 계산한 증기압과 측정 증기압의 차이를 비교하는 것으로 진행하였다. 그 결과 실험을 진행하는데 전혀 문제가 없음을 알 수 있었다. [46]

실험 원리는 다음과 같다. 본 실험은 평형 셀에 원하는 조성의 시료를 주입하고 P, T 를 측정한 이후에 x 를 분석한다. 따라서 P, T 를 측정할 때의 x 가 평형 액상 조성이 아닌 시료의 조성이다. 하지만, 셀 내부 부피의 대부분을 액체 시료로 가득 채워서, 기상이 존재할 수 있는 공간을 최소화 한다면, 시료의 조성 과 평형 액상의 조성이 거의 같다고 생각할 수 있다. 따라서, 기상의 공간을 최소화 할 수 있도록 시료를

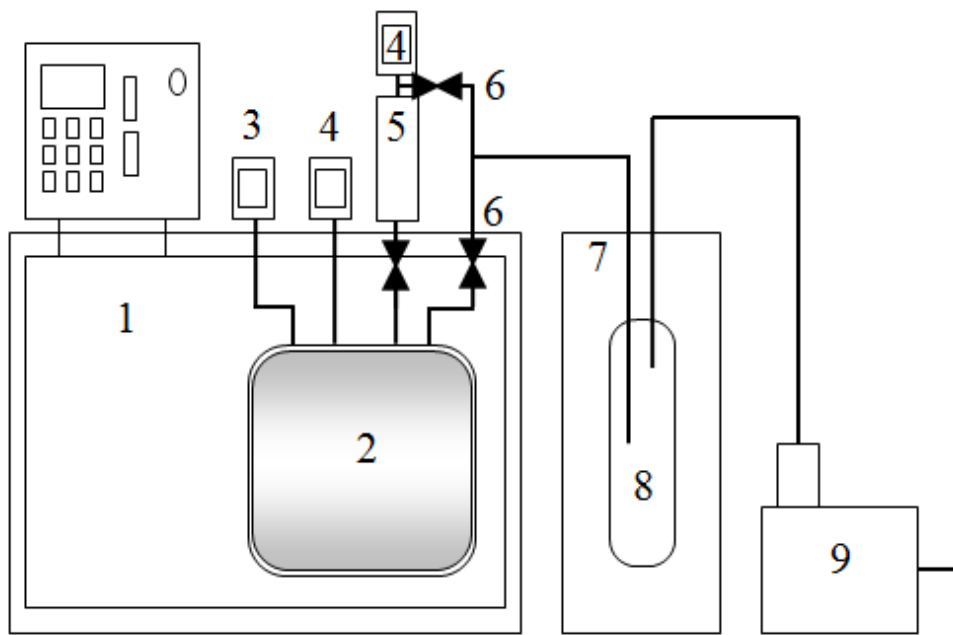


그림 2.2 등온 실험 장치의 개략도 : 1. Isothermal water bath; 2. Equilibrium Cell; 3. Temperature indicator; 4. Pressure indicator; 5. Feeding cell; 6. Vacuum valve; 7. Cooling bath circulator; 8. Trap; 9. Vacuum pump

채운 뒤 degassing 작업을 진행하고, 셀 외부에 달린 시료 주입 셀에도 상대 물질을 넣고 역시 degassing 작업을 한다. 각각의 셀에서 degassing 이 완료되면, 순수 증기압을 측정한 뒤 시료 주입 셀로부터 상대 물질 일부를 평형 셀 내부의 시료로 주입하여 혼합물의 증기압을 측정한다. 만약, 목표하는 온도에서 압력의 등락이 ± 0.01 kPa 이내로 약 15 분 이상 지속되면, 이 온도와 압력을, 평형 온도와 평형 압력으로 기록한다. 셀 내부는 거의 대부분이 시료로 가득 채워져 있으므로 이 시료의 조성을 평형 액상의 조성이라 가정하고 채취하여 GC 로 분석한다. 위 과정을 시료의 조성을 바꾸어 가며 반복한다. 참고로 GC 는 등압 실험에 쓰인 스펙과 같다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 실험 결과

등압 기체-액체 평형 실험은 평형 상태에서의 PT_{xy} 를 측정하는 실험으로써 모든 시스템에 대하여 (100 kPa, 80 kPa 그리고 60 kPa) 세 가지 압력 조건에서 측정되었다. 측정된 시스템은 다음과 같다. C_3E_1 + (*n*-Heptane, *n*-Octane), C_3E_1 + (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 2-Propanol, 2-Butanol) 그리고 C_4E_1 + (*n*-Octane). 측정된 시스템에 대하여 각각의 실험 결과 데이터를 다음의 (표 2.1 ~ 표 2.9)에 수록 하였다.

등온 기체-액체 평형 실험은 평형 상태에서의 PT_x 를 측정하는 실험으로써 모든 시스템에 대하여 (303.15 K, 318.15 K, 333.15 K) 세 가지 온도 조건에서 측정되었다. 측정된 시스템은 다음과 같다. C_3E_1 에 대해 (2,2-Dimethylbutane, 2,3-Dimethylbutane, 3-Methylpentane, Cyclohexane) 그리고 $isoC_3E_1$ 에 대해 (2,2-Dimethylbutane, 2,3-Dimethylbutane, 3-Methylpentane, Cyclohexane). 측정된 시스템에 대하여 각각의 실험 결과 데이터를 다음의 (표 2.10 ~ 표 2.17)에 수록 하였다.

표 2.1 100 kPa, 80 kPa, 60 kPa 에서 n -Heptane(1) + C_3E_1 (2)
시스템에 대한 등압 기체-액체 상 평형 실험 데이터

P(kPa)	T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
100	422.75	0.000	0.000		1.000
	418.39	0.018	0.136	2.673	1.000
	413.01	0.037	0.283	2.713	0.999
	407.80	0.058	0.410	2.733	0.999
	398.34	0.107	0.582	2.702	1.000
	388.39	0.182	0.727	2.516	1.013
	379.32	0.330	0.828	2.010	1.097
	374.64	0.528	0.880	1.497	1.371
	372.35	0.730	0.906	1.190	2.039
	371.07	0.924	0.954	1.021	4.462
	370.83	0.973	0.980	1.003	6.234
	371.15	1.000	1.000	1.000	
80	415.30	0.000	0.000		1.000
	410.73	0.013	0.142	3.457	1.000
	403.26	0.037	0.344	3.368	1.001
	396.96	0.060	0.487	3.263	1.002
	388.70	0.103	0.619	3.052	1.008
	381.19	0.168	0.731	2.714	1.027
	372.39	0.309	0.837	2.080	1.117
	368.18	0.473	0.875	1.610	1.317

	365.39	0.651	0.903	1.304	1.731
	363.79	0.917	0.957	1.027	4.563
	363.56	0.971	0.980	1.004	6.718
	363.75	1.000	1.000	1.000	
60	406.15	0.000	0.000		1.000
	401.80	0.009	0.137	4.292	1.000
	397.63	0.019	0.257	4.168	1.001
	392.24	0.034	0.386	3.986	1.002
	386.09	0.058	0.521	3.717	1.005
	376.27	0.115	0.688	3.159	1.021
	366.30	0.233	0.805	2.340	1.087
	359.59	0.486	0.880	1.548	1.362
	355.92	0.720	0.919	1.226	1.967
	354.76	0.877	0.938	1.061	3.608
	354.61	0.930	0.961	1.022	5.112
	354.56	0.961	0.970	1.007	6.587
	354.56	0.982	0.982	1.002	8.045
	354.70	1.000	1.000	1.000	

표 2.2 100 kPa, 80 kPa, 60 kPa 에서 n -Octane(1) + C_3E_1 (2)
시스템에 대한 등압 기체-액체 상 평형 실험 데이터

P(kPa)	T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
100	422.75	0.000	0.000		1.000
	420.66	0.010	0.066	4.197	1.000
	418.77	0.019	0.121	4.101	1.000
	416.10	0.034	0.205	3.959	1.001
	408.55	0.088	0.400	3.466	1.010
	402.22	0.172	0.532	2.826	1.041
	396.31	0.411	0.677	1.732	1.274
	394.80	0.590	0.737	1.337	1.653
	394.23	0.771	0.796	1.113	2.455
	394.13	0.822	0.825	1.072	2.848
	394.33	0.840	0.832	1.059	3.027
	395.06	0.910	0.870	1.020	3.930
	396.37	0.964	0.931	1.003	5.027
	398.40	1.000	1.000	1.000	
80	415.30	0.000	0.000		1.000
	413.19	0.010	0.072	3.753	1.000
	411.43	0.019	0.125	3.732	1.000
	408.58	0.034	0.214	3.681	1.000
	401.95	0.084	0.393	3.431	1.005
	395.65	0.159	0.539	2.946	1.027

	390.75	0.300	0.644	2.121	1.134
	387.38	0.601	0.748	1.319	1.658
	386.93	0.780	0.811	1.125	2.381
	386.73	0.833	0.830	1.081	2.821
	387.19	0.878	0.855	1.048	3.388
	388.72	0.962	0.929	1.006	5.526
	390.50	1.000	1.000	1.000	
60	406.15	0.000	0.000		1.000
	404.19	0.010	0.074	3.915	1.000
	402.42	0.019	0.130	3.856	1.000
	400.25	0.031	0.202	3.774	1.001
	394.40	0.072	0.371	3.487	1.005
	387.06	0.147	0.543	2.979	1.025
	382.73	0.261	0.645	2.338	1.091
	378.34	0.589	0.753	1.371	1.621
	377.72	0.747	0.803	1.158	2.287
	377.40	0.835	0.838	1.074	3.046
	377.87	0.881	0.860	1.042	3.671
	379.25	0.961	0.930	1.005	5.614
	381.00	1.000	1.000	1.000	

표 2.3 100 kPa, 80 kPa, 60 kPa 에서 n -Octane(1) + C₄E₁(2)
시스템에 대한 등압 기체-액체 상 평형 실험 데이터

P(kPa)	T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
100	443.79	0.000	0.000		1.000
	439.08	0.019	0.137	2.789	1.005
	434.49	0.041	0.259	2.709	1.007
	429.94	0.067	0.378	2.637	0.994
	423.28	0.116	0.511	2.372	1.013
	414.22	0.209	0.660	2.105	1.055
	404.26	0.412	0.798	1.659	1.189
	400.40	0.595	0.858	1.366	1.396
	398.21	0.744	0.889	1.200	1.877
	397.76	0.848	0.918	1.100	2.373
	397.68	0.912	0.933	1.043	3.326
	397.62	0.943	0.943	1.021	4.371
	397.78	0.966	0.961	1.011	5.013
	398.13	1.000	1.000	1.000	
80	435.88	0.000	0.000		1.000
	431.01	0.018	0.149	3.048	1.002
	425.80	0.041	0.289	2.928	1.003
	422.04	0.061	0.388	2.877	0.989
	414.91	0.112	0.537	2.537	0.997
	405.34	0.205	0.678	2.215	1.074

	395.51	0.416	0.812	1.696	1.222
	393.10	0.526	0.853	1.508	1.290
	390.30	0.741	0.896	1.217	1.860
	389.88	0.847	0.917	1.102	2.572
	389.84	0.914	0.933	1.041	3.663
	389.81	0.940	0.940	1.021	4.695
	390.12	0.968	0.962	1.005	5.550
	390.35	1.000	1.000	1.000	
60	426.17	0.000	0.000		1.000
	421.92	0.017	0.145	2.915	0.995
	418.01	0.033	0.254	2.874	0.999
	414.53	0.050	0.354	2.876	0.986
	406.59	0.097	0.533	2.699	0.982
	397.12	0.179	0.688	2.422	1.011
	386.48	0.384	0.819	1.808	1.177
	383.41	0.518	0.863	1.546	1.291
	381.36	0.734	0.902	1.214	1.820
	380.60	0.848	0.921	1.098	2.652
	380.54	0.911	0.934	1.038	3.812
	380.43	0.937	0.937	1.016	5.115
	380.75	0.968	0.960	0.999	6.202
	380.87	1.000	1.000	1.000	

표 2.4 100 kPa, 80 kPa, 60 kPa 에서 Methanol(1) + C₃E₁(2)
시스템에 대한 등압 기체-액체 상 평형 실험 데이터

P(kPa)	T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
100	422.75	0.000	0.000		0.999
	417.99	0.016	0.149	0.841	0.994
	412.93	0.033	0.279	0.859	0.999
	405.71	0.062	0.445	0.875	0.995
	395.71	0.107	0.630	0.917	0.976
	386.26	0.162	0.764	0.943	0.933
	379.67	0.208	0.835	0.966	0.885
	373.65	0.255	0.883	0.997	0.843
	366.43	0.322	0.926	1.036	0.785
	360.34	0.398	0.954	1.052	0.721
	354.99	0.484	0.975	1.059	0.582
	346.91	0.643	0.990	1.076	0.503
	343.10	0.740	0.995	1.081	0.406
	338.98	0.876	1.000	1.072	0.004
	337.37	1.000	1.000	1.000	
80	415.30	0.000	0.000		1.000
	410.57	0.015	0.147	0.849	1.000
	405.67	0.033	0.288	0.859	1.000
	398.96	0.058	0.449	0.882	0.994
	388.31	0.104	0.634	0.924	0.987
	377.56	0.172	0.785	0.937	0.954

	372.87	0.204	0.836	0.967	0.912
	367.17	0.255	0.888	0.983	0.840
	360.48	0.318	0.928	1.023	0.785
	354.63	0.400	0.959	1.024	0.668
	347.68	0.511	0.983	1.049	0.479
	341.06	0.645	0.991	1.071	0.466
	336.95	0.750	0.995	1.083	0.460
	333.30	0.869	1.000	1.084	0.015
	331.81	1.000	1.000	1.000	
60	406.15	0.000	0.000		1.000
	401.79	0.015	0.150	0.804	0.998
	397.38	0.030	0.275	0.814	0.994
	390.71	0.057	0.445	0.842	0.990
	380.91	0.102	0.636	0.875	0.980
	371.09	0.161	0.779	0.911	0.936
	364.51	0.206	0.846	0.951	0.908
	358.00	0.261	0.902	0.992	0.826
	351.37	0.333	0.945	1.021	0.697
	345.74	0.420	0.970	1.017	0.568
	340.03	0.525	0.984	1.023	0.489
	333.66	0.676	0.994	1.029	0.360
	330.77	0.749	0.995	1.043	0.482
	327.12	0.863	1.000	1.058	0.015
	324.94	1.000	1.000	1.000	

표 2.5 100 kPa, 80 kPa, 60 kPa 에서 Ethanol(1) + C₃E₁(2)
시스템에 대한 등압 기체-액체 상 평형 실험 데이터

P(kPa)	T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
100	422.75	0.000	0.000		1.000
	417.49	0.030	0.169	0.721	0.999
	413.41	0.055	0.286	0.730	0.998
	408.64	0.086	0.401	0.742	1.004
	404.55	0.116	0.504	0.770	0.981
	399.12	0.158	0.617	0.798	0.954
	392.27	0.216	0.728	0.835	0.924
	387.16	0.270	0.798	0.854	0.886
	381.19	0.340	0.860	0.879	0.852
	374.99	0.439	0.912	0.881	0.804
	367.72	0.573	0.951	0.901	0.792
	361.01	0.716	0.979	0.942	0.690
	355.80	0.851	0.990	0.972	0.763
	352.23	0.953	0.997	1.003	0.748
	350.89	1.000	1.000	1.000	
80	415.30	0.000	0.000		1.000
	411.29	0.021	0.128	0.730	1.006
	406.53	0.049	0.273	0.758	1.003
	401.68	0.079	0.403	0.781	0.997
	396.52	0.116	0.528	0.805	0.978
	390.66	0.163	0.648	0.830	0.948

	384.94	0.216	0.741	0.852	0.919
	379.04	0.278	0.815	0.876	0.889
	374.33	0.335	0.860	0.893	0.882
	368.28	0.422	0.908	0.919	0.853
	361.22	0.550	0.951	0.949	0.784
	354.85	0.695	0.978	0.979	0.694
	350.02	0.830	0.990	1.000	0.711
	346.68	0.953	0.997	1.002	0.777
	345.39	1.000	1.000	1.000	
60	406.15	0.000	0.000		1.000
	402.12	0.024	0.136	0.660	1.008
	397.74	0.053	0.284	0.690	0.998
	393.76	0.079	0.394	0.717	0.995
	389.33	0.112	0.508	0.741	0.982
	383.97	0.155	0.623	0.773	0.962
	378.67	0.203	0.721	0.807	0.923
	376.29	0.227	0.757	0.820	0.910
	367.94	0.320	0.854	0.868	0.871
	361.09	0.419	0.909	0.900	0.849
	354.56	0.540	0.950	0.931	0.796
	347.76	0.699	0.982	0.969	0.614
	344.02	0.810	0.992	0.983	0.518
	340.28	0.942	0.997	0.993	0.677
	338.58	1.000	1.000	1.000	

표 2.6 100 kPa, 80 kPa, 60 kPa 에서 *I*-Propanol(1) + C₃E₁(2)
시스템에 대한 등압 기체-액체 상 평형 실험 데이터

P(kPa)	T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
100	422.75	0.000	0.000		1.000
	420.34	0.021	0.088	0.898	0.998
	416.78	0.049	0.208	0.973	0.992
	413.60	0.079	0.312	0.992	0.980
	410.47	0.110	0.405	1.000	0.968
	406.78	0.154	0.502	0.982	0.960
	402.13	0.212	0.604	0.977	0.955
	397.11	0.283	0.698	0.986	0.948
	391.32	0.386	0.795	0.983	0.924
	385.77	0.511	0.872	0.977	0.890
	379.85	0.663	0.931	0.983	0.869
	374.44	0.831	0.971	0.991	0.899
	372.20	0.909	0.986	0.998	0.880
	370.00	1.000	1.000	1.000	
80	415.30	0.000	0.000		1.000
	412.82	0.018	0.090	1.022	0.999
	410.05	0.039	0.184	1.036	0.997
	406.80	0.072	0.305	1.021	0.975
	403.81	0.104	0.391	0.993	0.975
	399.34	0.158	0.512	0.969	0.967

	394.86	0.216	0.620	0.988	0.942
	390.96	0.272	0.698	0.996	0.928
	385.66	0.378	0.787	0.960	0.929
	379.43	0.511	0.878	0.981	0.855
	374.01	0.666	0.930	0.966	0.890
	369.10	0.816	0.969	0.985	0.876
	366.12	0.920	0.988	0.997	0.885
	364.20	1.000	1.000	1.000	
60	406.15	0.000	0.000		1.000
	403.59	0.018	0.102	1.135	0.992
	401.09	0.039	0.195	1.069	0.988
	397.97	0.072	0.293	0.953	0.998
	394.73	0.106	0.391	0.961	0.996
	391.12	0.149	0.500	0.980	0.976
	386.96	0.207	0.611	0.983	0.948
	382.88	0.280	0.701	0.956	0.935
	377.49	0.387	0.792	0.941	0.939
	371.95	0.520	0.871	0.941	0.926
	366.61	0.656	0.931	0.973	0.866
	362.02	0.797	0.967	0.994	0.856
	358.84	0.919	0.989	1.002	0.808
	357.10	1.000	1.000	1.000	

표 2.7 100 kPa, 80 kPa, 60 kPa 에서 *I*-Butanol(1) + C₃E₁(2)
시스템에 대한 등압 기체-액체 상 평형 실험 데이터

P(kPa)	T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
100	422.75	0.000	0.000		1.000
	420.72	0.040	0.107	1.072	0.986
	418.46	0.082	0.203	1.043	0.984
	415.82	0.133	0.309	1.053	0.978
	413.29	0.189	0.404	1.039	0.976
	410.76	0.247	0.492	1.038	0.971
	408.33	0.314	0.578	1.033	0.957
	405.45	0.399	0.657	1.008	0.976
	402.24	0.499	0.749	1.014	0.958
	399.28	0.598	0.826	1.028	0.914
	396.34	0.705	0.886	1.030	0.902
	393.88	0.804	0.935	1.035	0.851
	392.33	0.885	0.963	1.021	0.873
	391.06	0.958	0.989	1.013	0.756
	390.28	1.000	1.000	1.000	
80	415.30	0.000	0.000		1.000
	413.19	0.046	0.113	0.974	0.991
	411.12	0.088	0.214	1.010	0.980
	408.61	0.139	0.319	1.030	0.974
	406.29	0.188	0.408	1.041	0.967
	404.10	0.243	0.490	1.035	0.961

	401.47	0.313	0.580	1.034	0.951
	398.54	0.403	0.673	1.024	0.942
	395.79	0.498	0.755	1.018	0.924
	392.95	0.607	0.822	1.000	0.949
	390.56	0.703	0.877	1.000	0.946
	387.91	0.809	0.930	1.012	0.927
	385.75	0.918	0.971	1.006	0.955
	384.28	1.000	1.000	1.000	
60	406.15	0.000	0.000		1.000
	404.19	0.046	0.114	0.960	0.989
	402.25	0.087	0.210	0.990	0.982
	399.78	0.139	0.316	1.012	0.979
	397.64	0.188	0.402	1.018	0.977
	395.40	0.248	0.494	1.023	0.964
	393.05	0.313	0.579	1.029	0.952
	390.20	0.407	0.679	1.020	0.935
	387.67	0.498	0.753	1.012	0.929
	385.05	0.598	0.816	1.002	0.956
	382.71	0.694	0.874	1.007	0.942
	380.12	0.805	0.931	1.020	0.888
	378.14	0.912	0.972	1.013	0.873
	376.78	1.000	1.000	1.000	

표 2.8 100 kPa, 80 kPa, 60 kPa 에서 2-Propanol(1) + C₃E₁(2)
시스템에 대한 등압 기체-액체 상 평형 실험 데이터

P(kPa)	T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
100	422.75	0.000	0.000		1.000
	418.99	0.016	0.130	1.139	0.986
	414.79	0.036	0.250	1.073	0.985
	410.24	0.058	0.374	1.112	0.969
	405.45	0.088	0.490	1.085	0.951
	400.21	0.123	0.597	1.088	0.931
	394.30	0.173	0.703	1.075	0.892
	387.41	0.237	0.793	1.086	0.863
	379.27	0.336	0.879	1.098	0.789
	372.61	0.449	0.929	1.086	0.726
	367.47	0.583	0.961	1.036	0.651
	363.69	0.681	0.977	1.034	0.589
	359.68	0.798	0.989	1.037	0.530
	356.91	0.899	0.996	1.031	0.436
	355.06	1.000	1.000	1.000	
80	415.30	0.000	0.000		1.000
	412.10	0.014	0.124	1.176	0.979
	408.29	0.031	0.239	1.124	0.975
	404.34	0.051	0.349	1.104	0.968
	399.44	0.078	0.476	1.123	0.944
	394.15	0.114	0.592	1.109	0.918

	387.78	0.161	0.706	1.131	0.878
	379.51	0.246	0.815	1.108	0.839
	372.60	0.343	0.886	1.089	0.780
	366.58	0.448	0.931	1.082	0.720
	361.53	0.575	0.963	1.050	0.623
	357.46	0.691	0.979	1.037	0.582
	353.86	0.798	0.989	1.044	0.549
	351.35	0.901	0.996	1.030	0.458
	349.60	1.000	1.000	1.000	
60	406.15	0.000	0.000		1.000
	402.79	0.014	0.134	1.216	0.979
	399.16	0.032	0.251	1.098	0.973
	395.45	0.049	0.362	1.147	0.957
	390.73	0.075	0.481	1.141	0.945
	385.58	0.109	0.602	1.148	0.908
	379.48	0.157	0.710	1.141	0.880
	371.56	0.243	0.818	1.107	0.842
	364.28	0.345	0.899	1.111	0.732
	358.85	0.451	0.938	1.086	0.679
	354.29	0.577	0.965	1.043	0.611
	350.28	0.696	0.980	1.032	0.586
	346.65	0.800	0.991	1.055	0.477
	344.37	0.905	0.996	1.032	0.499
	342.87	1.000	1.000	1.000	

표 2.9 100 kPa, 80 kPa, 60 kPa 에서 2-Propanol(1) + C₃E₁(2)
시스템에 대한 등압 기체-액체 상 평형 실험 데이터

P(kPa)	T(K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
100	422.73	0.000	0.000		1.000
	421.20	0.011	0.062	1.313	0.991
	418.50	0.032	0.146	1.133	0.998
	415.27	0.064	0.263	1.104	0.982
	411.93	0.096	0.362	1.102	0.977
	408.17	0.145	0.475	1.056	0.958
	404.20	0.195	0.573	1.056	0.942
	399.18	0.262	0.671	1.062	0.938
	393.31	0.360	0.774	1.063	0.912
	388.10	0.467	0.854	1.065	0.854
	383.54	0.582	0.914	1.061	0.761
	379.96	0.689	0.946	1.047	0.736
	376.47	0.798	0.972	1.049	0.674
	373.87	0.902	0.989	1.036	0.605
	372.21	1.000	1.000	1.000	
80	415.28	0.000	0.000		1.000
	413.59	0.011	0.063	1.296	0.997
	411.02	0.031	0.148	1.153	1.002
	407.77	0.064	0.273	1.121	0.981
	404.58	0.096	0.370	1.104	0.976
	400.41	0.148	0.487	1.060	0.969

	396.98	0.194	0.582	1.068	0.938
	392.09	0.261	0.681	1.077	0.927
	386.25	0.362	0.788	1.081	0.883
	381.33	0.471	0.864	1.073	0.823
	377.09	0.581	0.915	1.066	0.766
	373.61	0.692	0.948	1.050	0.732
	370.50	0.797	0.974	1.049	0.630
	368.03	0.902	0.990	1.034	0.556
	366.45	1.000	1.000	1.000	
60	406.13	0.000	0.000		1.000
	404.49	0.011	0.065	1.286	0.997
	402.01	0.030	0.154	1.196	0.997
	398.78	0.064	0.282	1.124	0.977
	395.84	0.093	0.377	1.127	0.967
	391.75	0.144	0.503	1.099	0.944
	388.26	0.194	0.590	1.068	0.938
	383.53	0.264	0.693	1.075	0.917
	378.22	0.360	0.793	1.080	0.872
	373.48	0.470	0.869	1.072	0.804
	369.43	0.582	0.920	1.064	0.735
	366.14	0.692	0.949	1.045	0.729
	363.39	0.799	0.974	1.034	0.641
	360.97	0.904	0.990	1.022	0.573
	359.26	1.000	1.000	1.000	

표 2.10 303.15 K, 318.15 K, 333.15 K 에서 2,2-Dimethylbutane(1)
+ C₃E₁(2) 시스템에 대한 등온 기체-액체 상 평형 실험 데이터

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.466	1.227	2.880
0.045	11.757	18.867	28.967
0.094	20.643	33.023	50.303
0.147	27.220	43.857	67.037
0.202	32.033	52.213	80.637
0.259	36.337	59.210	91.690
0.309	39.017	63.767	99.180
0.384	41.477	68.380	106.893
0.466	43.713	72.200	113.047
0.646	46.313	77.007	121.607
0.823	48.670	80.817	127.863
0.889	49.397	82.493	131.497
0.948	50.147	84.877	136.010
1.000	51.453	87.213	140.167

표 2.11 303.15 K, 318.15 K, 333.15 K 에서 2,3-Dimethylbutane(1)
+ C₃E₁(2) 시스템에 대한 등온 기체-액체 상 평형 실험 데이터

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.466	1.227	2.880
0.031	6.683	11.280	18.193
0.066	12.017	19.743	31.023
0.098	16.193	26.737	41.667
0.139	19.913	32.873	51.497
0.197	23.880	39.663	62.447
0.292	28.120	47.217	74.857
0.383	30.733	51.867	82.657
0.463	32.070	54.417	87.280
0.543	33.330	56.643	91.073
0.645	34.730	59.007	95.230
0.799	36.447	62.257	100.547
0.878	37.120	63.447	103.183
0.956	37.847	65.297	106.370
1.000	38.523	66.241	108.164

표 2.12 303.15 K, 318.15 K, 333.15 K 에서 3-Methylpentane(1)
+ C₃E₁(2) 시스템에 대한 등온 기체-액체 상 평형 실험 데이터

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.466	1.227	2.880
0.027	4.473	8.053	13.703
0.051	7.593	13.113	21.613
0.096	12.430	21.170	34.103
0.139	16.140	27.210	43.797
0.184	18.813	31.833	51.367
0.233	20.747	35.573	57.607
0.277	22.093	38.260	62.153
0.333	23.857	41.067	66.417
0.444	25.847	44.810	72.900
0.548	27.217	47.263	77.350
0.670	27.803	48.593	80.707
0.794	28.837	50.693	84.117
0.923	29.730	52.807	87.933
1.000	31.053	54.844	91.276

표 2.13 303.15 K, 318.15 K, 333.15 K 에서 Cyclohexane(1)
+ C₃E₁(2) 시스템에 대한 등온 기체-액체 상 평형 실험 데이터

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.466	1.227	2.880
0.039	2.607	4.893	8.757
0.081	4.593	8.407	14.493
0.140	6.793	12.313	20.977
0.222	9.293	16.687	28.490
0.321	11.213	20.283	34.507
0.424	12.487	22.767	39.250
0.510	13.523	24.677	42.417
0.619	14.330	26.343	45.457
0.741	14.903	27.473	47.920
0.850	15.277	28.623	49.153
0.910	15.457	29.040	49.993
0.955	15.720	29.417	50.803
0.981	15.913	29.693	51.363
1.000	16.267	30.027	51.937

표 2.14 303.15 K, 318.15 K, 333.15 K 에서 2,2-Dimethylbutane(1)
+ *iso*C₃E₁(2) 시스템에 대한 등온 기체-액체 상 평형 실험 데이터

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.463	1.697	4.217
0.024	6.993	11.553	18.367
0.059	14.653	23.657	36.137
0.107	21.963	35.323	53.993
0.161	28.007	45.383	69.690
0.218	32.877	53.493	82.617
0.270	36.393	59.307	91.787
0.316	38.823	63.343	98.457
0.371	41.243	67.713	104.727
0.504	43.963	72.813	114.307
0.662	46.707	77.783	122.873
0.861	48.653	81.993	130.980
0.936	49.633	83.900	134.543
0.976	50.513	85.613	137.520
1.000	51.453	87.213	139.630

표 2.15 303.15 K, 318.15 K, 333.15 K 에서 2,3-Dimethylbutane(1)
+ *iso*C₃E₁(2) 시스템에 대한 등온 기체-액체 상 평형 실험 데이터

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.784	1.915	4.247
0.018	3.917	7.013	11.997
0.041	7.793	13.277	21.613
0.071	11.887	20.253	32.087
0.118	17.157	28.953	45.553
0.176	21.747	36.653	57.887
0.246	25.607	43.027	68.250
0.328	28.807	48.623	77.543
0.442	31.840	53.883	86.223
0.591	34.023	57.977	93.447
0.755	35.387	60.827	99.050
0.857	36.213	62.547	102.337
0.927	36.880	63.803	104.603
0.976	37.543	65.053	106.737
1.000	38.523	66.253	108.163

표 2.16 303.15 K, 318.15 K, 333.15 K 에서 3-Methylpentane(1)
+ *iso*C₃E₁(2) 시스템에 대한 등온 기체-액체 상 평형 실험 데이터

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.590	1.697	4.217
0.019	3.613	6.727	12.107
0.047	7.173	12.513	20.993
0.093	11.963	20.740	33.603
0.150	16.351	28.233	45.493
0.207	19.487	33.860	54.323
0.264	21.767	37.537	60.770
0.317	23.297	40.300	65.267
0.398	25.040	43.877	69.967
0.541	27.043	47.033	76.880
0.706	28.127	49.353	81.737
0.867	29.253	51.470	86.047
0.935	29.857	52.893	88.413
0.980	30.477	54.043	90.177
1.000	31.053	54.987	91.703

표 2.17 303.15 K, 318.15 K, 333.15 K 에서 Cyclohexane(1)
+ *iso*C₃E₁(2) 시스템에 대한 등온 기체-액체 상 평형 실험 데이터

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.747	1.933	4.293
0.040	3.183	6.067	11.483
0.073	4.820	8.887	15.883
0.109	6.270	11.443	19.910
0.176	8.757	15.763	27.006
0.286	11.163	20.023	34.580
0.425	13.357	24.003	40.987
0.570	14.123	26.210	45.077
0.707	14.823	27.930	47.723
0.800	15.103	28.487	48.973
0.880	15.407	28.803	49.813
0.930	15.493	29.017	50.417
0.968	15.707	29.423	51.107
0.988	16.103	29.803	51.633
1.000	16.267	30.027	51.937

2.2.2 불확실도(Uncertainty) 계산

실험 결과의 PT_{xy} 에 대한 각각의 불확실도(Uncertainty)는 NIST Uncertainty 가이드 라인[47]에 따라 확장 불확실도(Expanded Uncertainty)를 계산하였다.

가이드 라인에 따르면, 확장 불확실도는 다음의 식으로 계산된다.

Expanded Uncertainty (U) =

$$\text{Combined Uncertainty (U}_c\text{)} * \text{Coverage Factor (k)} \quad (2.1)$$

이때, Coverage Factor(k)의 값은 (k=2 ;95.45%, k=3 ;99.73%)의 정확성을 갖는다. 본 계산에서는 k=2 (95.45%)로 두고 계산하였다. 또한, Combined Uncertainty 는 다음의 4 가지 항목을 결합하여 얻어진다.

Combined Uncertainty (U_c) =

$$\sqrt{\text{Accuracy}^2 + \text{Readability}^2 + \text{Repeatability}^2 + \text{Non linearity}^2} \quad (2.2)$$

여기서, Accuracy 는 장치의 정확도를 말하며 이 값은 앞 장에서 실험 장치를 설명하며 언급하였다. Readability 는 실험에 사용 된 PT_{xy} 에 대한 각각의 자릿수를 말하고, Repeatability 는 평균 실험값을 얻기 위한 반복 실험의 표준 편차를 나타내며, 마지막으로 Non linearity 는 추세선의 편차를 의미한다. 각 항목에 대한 계산 식은 다음과 같다.

$$\text{Readability} = \frac{A}{2\sqrt{3}} \quad (2.3)$$

$$\text{Repeatability} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.4)$$

$$\text{Non linearity} = \frac{B}{\sqrt{3}} \quad (2.5)$$

이때, 식 (2.3)의 A 는 자릿수를 의미하며, 등압 장치와 등온 장치의 온도(K)와 압력(kPa)에 대한 지시계의 자릿수는 모두 0.01 이다. 또한 액상 조성과 기상 조성에 대한 자릿수는 모두 0.001 이다. 식 (2.4)의

S 는 각 실험 데이터의 평균 표준 편차를 나타내고, n 은 반복 실험 횟수를 의미하며, 마지막으로 식 (2.5)의 B 는 분석 장치인 GC 의 캘리브레이션(calibration)에서 구해지는 추세선의 편차를 사용했다. 이때, 혼합물의 두 물질 중 캘리브레이션 값이 낮은 물질의 편차(편차는 커짐)를 사용하여 더 넓은 범위를 포함할 수 있도록 하였다.

압력과 온도의 경우, 확장 불확실도를 계산하기 위하여 Accuracy, Readability 그리고 Repeatability 가 사용되었으며 Non linearity 는 0 으로 두고 계산되었다. 액상 조성과 기상 조성의 경우에는, 확장 불확실도 계산에 Readability, Repeatability 그리고 Non linearity 가 사용되었으며 Accuracy 를 0 으로 두고 계산하였다.

각각의 실험 시스템에 대한 확장 불확실도의 계산 결과는 등압 기체-액체 평형 실험에 대하여 (표 2.18)에, 그리고 등온 기체-액체 평형 실험에 대하여 (표 2.19)에 수록 하였다. 실험 조건에 따른 불확실도의 차이는 크지 않기에 등압 실험과 등온 실험 모두 세 조건에서의 값을 평균하여 제공하였다.

표 2.18 등압 기체-액체 평형 실험 데이터의 불확실도

System	Expanded Uncertainty (U) ^a			
	P (kPa)	T (K)	x_1	y_1
<i>n</i> -Heptane(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.21	0.201	0.0035	0.0029
<i>n</i> -Octane(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.21	0.203	0.0043	0.0027
<i>n</i> -Octane(1) + C ₄ E ₁ (2)	0.21	0.201	0.0031	0.0030
Methanol(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.21	0.202	0.0022	0.0011
Ethanol(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.21	0.204	0.0019	0.0014
1-Propanol(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.21	0.201	0.0015	0.0016
1-Butanol(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.21	0.203	0.0017	0.0013
2-Propanol(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.21	0.205	0.0019	0.0016
2-Butanol(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.21	0.202	0.0012	0.0010

^a from NIST Uncertainty Guidelines [47]

표 2.19 등온 기체-액체 평형 실험 데이터의 불확실도

System	Expanded Uncertainty (U) ^a		
	P (kPa)	T (K)	x_1
<i>2,2</i> -Dimethylbutane(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.22	0.018	0.0014
<i>2,3</i> -Dimethylbutane(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.22	0.018	0.0012
<i>3</i> -Methylpentane(1) + C ₄ E ₁ (2)	0.22	0.018	0.0012
Cyclohexane(1) + C ₃ E ₁ (2)	0.22	0.018	0.0013
<i>2,2</i> -Dimethylbutane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)	0.22	0.018	0.0011
<i>2,3</i> -Dimethylbutane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)	0.22	0.018	0.0013
<i>3</i> -Methylpentane(1) + <i>iso</i> C ₄ E ₁ (2)	0.22	0.018	0.0012
Cyclohexane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)	0.22	0.018	0.0011

^a from NIST Uncertainty Guidelines [47]

2.2.3 일관성 검사 (Consistency Test)

일관성 검사는 일반적으로 Area Test[48], Van Ness Test[49], Point Test[50,51] 그리고 Infinite Dilution Test[50,51] 이렇게 4 가지로 나누어진다[52]. 본 논문에서는 등압 평형 실험에 대하여 PTxy 를 모두 고려하기 위해 Van Ness Test 를 이용하여 검사가 진행되었고, 등온 실험에 대해서는 PTx 데이터만 존재하므로 Area Test 와 Point Test 가 일관성 검사에 사용되었다.

Van Ness Test

Van Ness Test 를 비롯한 일관성 검사는 식 (2.6)으로 표현되는 Gibbs-Duhem 식을 기본으로 한다.

$$\sum x_k d \ln \gamma_k = -\frac{\Delta V}{RT} dP + \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (2.6)$$

이때, 등온 실험의 경우 dT 항목은 0 이 되며, 실험 영역이 상온, 상압 일 경우 dP 항목은 작은 값을 갖게 되어 무시할 수 있으므로 우항은 0 으로 두고 계산할 수 있다. 등압 실험의 경우에는 dP 항목이 0 이 되지만, dT 항목이 남게 된다. 따라서, 실험 온도 영역에 해당하는 각각의 엔탈피 값을 구해야 하는데, 이 과정이 쉽지 않을 뿐더러 구한다 하여도 오차가 존재할 것이므로 dT 항목 또한 무시하고 우항을 0 으로 두었다.

식 (2.6)의 좌항에서 활동도 계수 (γ_k)는 다음 식으로 표현되는 3 차 르장드르 다항식(third-order Legendre Polynomials) [53]을 이용하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= g + x_2 g' & g &\equiv G^E / RT \\ \ln \gamma_2 &= g - x_1 g' & g' &\equiv (dg / dx_1)_\sigma \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$g = \frac{G^E}{RT} = x_1(1-x_1) \sum_k^k a_k L_k(x_1) \quad k=0, 1, \dots, n \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned}
L_k(x_1) &= \{(2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1)\} / k \\
L_0(x_1) &= 1 \\
L_1(x_1) &= 2x_1 - 1
\end{aligned} \tag{2.9}$$

여기서 식 (2.7)의 σ 는 "포화 곡선을 따라(along the saturation line)" 라는 뜻이고, 식 (2.8)의 $L_k(x_1)$ 와 a_k 는 각각 르장드르 다항식(Legendre Polynomias)과 르장드르 다항식 계수로써 식 (2.9)로 표현된다.

활동도 계수에 대한 계산이 완료되면, 이를 기반으로 PTxy 실험 값에 대한 이론적인 P 와 y 를 계산할 수 있다 (식 (2.28) 참고). 이때, P 와 y 의 실험 값과 계산 값의 차이는 다음의 식으로 계산한다.

$$AADP(\%) = 100 \frac{1}{N} \sum \left| \frac{P^{Exp} - P^{Cal}}{P^{Exp}} \right| \tag{2.10}$$

$$AADy(\%) = 100 \frac{1}{N} \sum |y^{Exp} - y^{cal}| \tag{2.11}$$

이때, N 은 시스템의 전체 포인트 수를 뜻하며, Van Ness Test[4]에 의하면 $AADP$ 와 $AADy$ 가 1% 이내일 때, 검사를 통과한 것으로 본다.

Van Ness Test 를 진행하기 위한 순수 성분의 물성과 증기압에 대한 Antoine 상수는 각각 (표 2.20)과 (표 2.21)에 첨부하였다. (표 2.20)의 R_D, μ 그리고 ETA 는 각각 'Mean radius of gyration', 'Dipole moment' 그리고 'Association and Solvation 파라미터'를 뜻한다. 각 실험 시스템에 대한 르장드르 다항식 계수와 Van Ness Test 결과는 (표 2.22)에 수록하였다.

(표 2.22)에서 볼 수 있듯이, 모든 시스템에 대한 $AADP$ 는 1% 이내로 들어왔지만, $AADy$ 의 경우 1% 안에 들어오지 못한 시스템들이 있다. 특히, (알콕시에탄올+알코올) 시스템의 경우, 거의 대부분이 1%를 약간 상회 했으며 (2-Propanol+C₃E₁)과 (2-Butanol+C₃E₁) 시스템의 경우에는 2%가 넘는 결과를 보여주었다. 하지만, 이것 만으로

표 2.20 등압 실험에 대한 순수 성분의 물성

Component	P_c /bar	T_c /K	Z_c	$10^{10} R_D$ /m	$10^{30} \mu$ /Cm	ETA
<i>n</i> -Heptane	27.36 ^a	540.13 ^a	0.263 ^b	4.267 ^c	0.00 ^c	0.00 ^c
<i>n</i> -Octane	24.97 ^a	569.32 ^a	0.257 ^b	4.380 ^c	0.00 ^c	0.00 ^c
Methanol	81.00 ^a	513.00 ^a	0.224 ^b	1.536 ^c	1.66 ^c	1.63 ^c
Ethanol	63.00 ^a	514.00 ^a	0.240 ^b	2.250 ^c	1.69 ^c	1.40 ^c
1-Propanol	52.00 ^a	536.90 ^a	0.254 ^b	2.736 ^c	1.68 ^c	1.40 ^c
1-Butanol	45.00 ^a	562.00 ^a	0.264 ^b	3.225 ^c	1.66 ^c	2.20 ^c
2-Propanol	47.62 ^a	508.30 ^a	0.248 ^b	2.726 ^c	1.66 ^c	1.32 ^c
2-Butanol	41.79 ^a	536.10 ^a	0.252 ^b	3.182 ^c	1.66 ^c	1.75 ^c
C ₃ E ₁	36.50 ^a	615.20 ^a	0.248 ^b	3.871 ^d	2.00 ^e	1.20 ^f
C ₄ E ₁	32.70 ^a	633.90 ^a	0.263 ^b	4.042 ^d	2.08 ^g	1.20 ^f

^a from NIST Chemistry Webbook [54]

^b from DIPPR 801 Database [55]

^c from Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC [53]

^d from Techniques of Chemistry [56]

^e from Computer Calculations [57]

^f from Group Contribution, Joback method [58]

^g from BASF Online [59]

표 2.21 순수 성분에 대한 Antoine 상수

Component	Antoine Constant ^a		
	A	B	C
<i>n</i> -Heptane	4.02832	1268.630	-56.199
<i>n</i> -Octane	4.04867	1355.126	-63.633
Methanol	5.20409	1581.341	-33.500
Ethanol	5.24677	1598.673	-46.424
<i>l</i> -Propanol	4.87601	1441.629	-74.299
<i>l</i> -Butanol	4.50393	1313.878	-98.789
<i>2</i> -Propanol	4.86100	1357.427	-75.814
<i>2</i> -Butanol	4.32943	1158.672	-104.683
<i>2,2</i> -Dimethylbutane	3.87973	1081.176	-43.807
<i>2,3</i> -Dimethylbutane	3.93473	1127.187	-44.200
<i>3</i> -Methylpentane	3.97377	1152.368	-46.021
Cyclohexane	3.99200	1216.930	-48.621
C ₃ E ₁	4.37505	1504.961	-78.744
<i>iso</i> C ₃ E ₁	4.70544	1692.265	-54.696
C ₄ E ₁	4.25626	1511.414	-88.815

^a from NIST Chemistry Webbook [54]

표 2.22 Van Ness 일관성 검사 결과와 르장드르 다항식 계수

System	P /kPa	A_0^a	A_1^a	A_2^a	A_3^a	AAD P (%) ^b	AAD y (%) ^c
<i>n</i> -Heptane + C ₃ E ₁	100	1.457	0.455	0.046	0.085	0.295	0.870
	80	1.569	0.378	0.138	0.077	0.371	0.900
	60	1.620	0.313	0.255	0.079	0.398	0.405
<i>n</i> -Octane + C ₃ E ₁	100	1.569	0.146	0.062	0.028	0.297	1.444
	80	1.565	0.235	0.107	0.111	0.357	1.052
	60	1.595	0.253	0.088	0.049	0.253	1.109
<i>n</i> -Octane + C ₄ E ₁	100	1.339	0.429	0.143	0.036	0.478	0.874
	80	1.441	0.470	0.210	0.080	0.716	0.866
	60	1.449	0.447	0.104	0.039	0.287	0.866
Methanol + C ₃ E ₁	100	0.090	0.373	0.163	0.075	0.874	1.263
	80	0.068	0.342	0.176	0.096	0.955	1.167
	60	-0.047	0.189	0.020	0.036	0.921	1.225
Ethanol + C ₃ E ₁	100	-0.390	-0.120	-0.102	-0.022	0.399	1.137
	80	-0.247	0.083	0.066	0.061	0.599	0.993
	60	-0.354	0.076	0.019	0.040	0.635	0.978

<i>I</i> -Propanol + C ₃ E ₁	100	-0.091	0.005	-0.002	0.081	0.681	1.412
	80	-0.119	-0.065	-0.033	0.065	0.472	1.654
	60	-0.107	-0.039	0.028	0.089	0.365	1.375
<i>I</i> -Butanol + C ₃ E ₁	100	0.035	0.185	0.105	0.142	0.423	1.266
	80	-0.027	0.091	-0.023	0.088	0.268	1.212
	60	-0.023	0.147	0.023	0.115	0.257	1.153
<i>2</i> -Propanol + C ₃ E ₁	100	0.105	0.055	-0.029	-0.027	0.692	2.592
	80	0.122	0.083	0.015	0.035	0.471	2.754
	60	0.130	0.043	-0.020	0.006	0.756	2.792
<i>2</i> -Butanol + C ₃ E ₁	100	0.103	0.074	0.051	-0.003	0.608	2.215
	80	0.115	0.052	0.031	-0.023	0.625	2.277
	60	0.110	0.054	0.033	-0.020	0.423	2.500

^a Legendre Polynomial Parameter

^b Average Absolute Deviation of Pressure

^c Average Absolute Deviation of Vapor Phase Composition

측정한 시스템에 문제가 있다고 보는 것은 무리가 있다.

앞서 언급한 것처럼, C_3E_1 , C_4E_1 을 포함하는 알콕시에탄올은 한 분자 내에 에테르기($-O-$)와 하이드록실기($-OH-$)를 동시에 가지고 있기 때문에 분자 간 수소결합은 물론, 분자 내에서도 수소결합이 일어나는 회합성이 강한 물질이다. 더구나 상대 물질로 알코올과 혼합될 경우, 두 성분이 모두 하이드록실기($-OH-$)를 갖고 있으므로, 서로 다른 5 가지의 분자 간 수소결합과 1 가지의 분자 내 수소결합이 존재하게 되는 회합성이 매우 강한 시스템이 된다. 이러한 강한 회합성은 열역학적으로 해석함에 있어서 더욱 정교한 이론을 요구하게 되는데, 여기서 또 한 가지 문제가 있다.

Van Ness Consistency Test[49]는 식 (2.6)의 Gibss-Duhem 식을 기본으로 하는데, 각 온도 영역에 따른 엔탈피 측정의 어려움 때문에 등압시스템 임에도 불구하고 dT 항목을 무시하였다. 그런데, 본 연구의 등압 시스템에서 측정 된 온도 영역은 대략 (325K~445K)으로 넓기 때문에 온도 의존성을 갖는다고 볼 수 있다. 따라서, dT 항목을 무시했을 때 발생하는 오차가 분명히 있을 것이며, 이는 회합성이 강한 시스템에서 더욱 두드러졌을 것이라고 예상된다.

Wisniak Test

이에 따라, 온도 의존성을 포함하는 추가적인 일관성 검사의 필요성이 대두되어 Point Test 와 Area Test 를 진행하게 되었다. 이 검사 방법은 주로 Herington Method[48]가 쓰이는데, 본 연구에서는 이를 좀 더 개선한 Wisniak Method[60,61]로 검사를 진행하였다.

Wisniak Method 는 다음 식으로 표현되는 과잉 깁스 에너지(Excess Gibbs energy)를 기본으로 한다.

$$G^E = \sum x_k \Delta s_k^o (T_k^o - T) + RT \sum x_k \ln(y_k / x_k) \quad (2.12)$$

위 식은 온도에 대하여 다시 다음과 같이 정리된다.

$$T = \sum T_k^o x_k \Delta S_k^o / \Delta S - G^E / \Delta S + RTw / \Delta S \quad (2.13)$$

이제 식 (2.13)을 이항하여 좌항과 우항을 다음과 같이 정의한다.

$$L_i = \sum T_k^o x_k \Delta S_k^o / \Delta S - T \quad (2.14)$$

$$W_i = G^E / \Delta S - RTw / \Delta S \quad (2.15)$$

그리고 식 (2.14)와 식 (2.15)는 더 자세하게 다음과 같이 표현된다.

$$L_n = \frac{T_i^{BP} x_{i,n} \Delta S_{i,n}^0 + T_j^{BP} x_{j,n} \Delta S_{j,n}^0}{x_{i,n} \Delta S_{i,n}^0 + x_{j,n} \Delta S_{j,n}^0} - T_n \quad (2.16)$$

$$W_n = \frac{RT_n [(x_{i,n} \ln \gamma_{i,n} + x_{j,n} \ln \gamma_{j,n}) - w_n]}{x_{i,n} \Delta S_{i,n}^0 + x_{j,n} \Delta S_{j,n}^0} \quad (2.17)$$

여기서 T_n 은 각 실험 포인트에서의 측정 온도를 뜻하고, T_i^{BP} 와 T_j^{BP} 는 각 성분의 끓는 점을 나타내며, $\Delta S_{i,n}^0$ 와 $\Delta S_{j,n}^0$ 는 각 성분의 기화 엔트로피(entropy of vaporization)를 의미한다. w_n 과 $\Delta S_{i,n}^0$ 는 다음 식으로 계산한다.

$$w_n = x_{i,n} \ln \left(\frac{y_{i,n} \phi_{i,n}^V}{x_{i,n} \phi_{i,n}^{sat} C_{poynt}} \right) + x_{j,n} \ln \left(\frac{y_{j,n} \phi_{j,n}^V}{x_{j,n} \phi_{j,n}^{sat} C_{poynt}} \right) \quad (2.18)$$

$$\Delta S_{i,n}^0 = \frac{\Delta H_i^{BP}}{T_i^{BP}} \quad (2.19)$$

이때, $\phi_{i,n}^{sat}$ 는 순수 성분의 퓨게시티 계수이고, $\phi_{i,n}^V$ 는 기체 상의 퓨게시티 계수를 뜻한다. 또한, C_{poynt} 는 포인팅 인자(poynting factor)를 나타내고, ΔH_i^{BP} 는 기화 열(heat of vaporization)을 의미하며 DIPPR[55]을 통해 계산 하였다. 압력 조건에 따른 각 성분에 대한 기화열은 (표 2.23)에 수록하였다.

이제, 각 포인트에 대한 L_n 과 W_n 에 대하여 다음 식으로부터 전체 시스템에 대한 L 과 W 를 계산한다.

$$L = \int_0^1 L_n dx_i \quad (2.20)$$

$$W = \int_0^1 W_n dx_i \quad (2.21)$$

L_n 과 W_n , 그리고 L 과 W 는 식 (2.13)을 이항하여 나온 관계이므로 이론적으로는 서로 같은 값을 갖게 되지만, 실제 실험 값을 넣어 계산하면 오차가 발생하게 된다. 이 오차가 작을수록 실험 시스템에 대한 일관성 검사 결과가 좋다고 판정을 하는 게 바로 Wisniak Method[60,61]의 원리이다. 검사 방법은 다음과 같다.

Wisniak Method 에 의한 Point Test 는 다음의 식으로 진행되고,

$$D_{W,n} = 100 \frac{|L_n - W_n|}{L_n + W_n} \quad (2.22)$$

Area Test 는 다음 식으로 진행된다.

$$D_w = 100 \frac{|L - W|}{L + W} \quad (2.23)$$

이때, $D_{W,n}$ 과 D_w 가 5 이하의 값을 나타내면, 검사를 통과 하였다고 판정한다.

이처럼 Wisniak Test 방법은 식 (2.12)와 식 (2.13)에서 출발 하였듯이 온도 의존성을 포함하기 때문에 Van Ness Test 를 보충할 수 있을 뿐 아니라, Point Test 와 Area Test 를 동시에 진행할 수 있다는 장점을 지니고 있다. (표 2.24)에 그 결과를 수록하였으며, 모든 시스템이 검사를 통과하였음을 알 수 있다.

표 2.23 순수 성분에 대한 기화 열(heat of vaporization)

Component	Heat of vaporization ($\Delta H_i^o / kJ \cdot mol^{-1}$) ^a		
	100 kPa	80 kPa	60 kPa
<i>n</i> -Heptane	31.866	32.400	33.035
<i>n</i> -Octane	34.740	35.343	36.058
Methanol	35.306	35.713	36.206
Ethanol	34.315	34.739	35.252
<i>1</i> -Propanol	41.690	42.199	42.812
<i>1</i> -Butanol	43.152	43.887	44.767
<i>2</i> -Propanol	39.419	39.964	40.620
<i>2</i> -Butanol	41.196	41.894	42.732
C ₃ E ₁	43.052	43.681	44.433
C ₄ E ₁	43.337	44.052	44.906

^a from DIPPR 801 Database [55]

표 2.24 Wisniak Method 에 의한 일관성 검사 결과

System	P /kPa	Wisniak Point Test		Wisniak Area Test		
		min. $D_{w,n}$	max. $D_{w,n}$	L	D	D_w
<i>n</i> -Heptane + C ₃ E ₁	100	0.413	2.262	17.806	18.441	1.753
	80	0.216	1.948	18.323	18.889	1.521
	60	0.049	1.693	18.350	18.822	1.271
<i>n</i> -Octane + C ₃ E ₁	100	0.414	2.284	12.442	12.794	1.395
	80	0.112	1.828	12.157	12.419	1.065
	60	0.057	1.391	11.912	12.090	0.742
<i>n</i> -Octane + C ₄ E ₁	100	2.320	3.574	14.840	15.860	3.325
	80	1.984	3.269	15.372	16.333	3.031
	60	1.634	2.985	15.401	16.269	2.740
Methanol + C ₃ E ₁	100	0.226	3.553	18.400	19.355	2.532
	80	0.005	3.295	18.190	19.041	2.286
	60	0.110	3.093	17.494	18.225	2.047
Ethanol + C ₃ E ₁	100	0.247	3.748	11.402	10.959	1.981
	80	0.006	3.363	12.140	11.768	1.556
	60	0.962	4.057	11.432	10.996	1.944

<i>I</i> -Propanol + C ₃ E ₁	100	0.879	2.484	6.244	6.474	1.811
	80	0.421	2.100	6.053	6.225	1.403
	60	0.023	1.663	5.840	5.956	0.986
<i>I</i> -Butanol + C ₃ E ₁	100	0.041	0.940	2.696	2.710	0.264
	80	0.051	0.742	2.366	2.356	0.205
	60	0.044	1.311	2.280	2.255	0.556
<i>2</i> -Propanol + C ₃ E ₁	100	0.403	2.525	12.270	12.702	1.730
	80	0.061	2.219	12.234	12.589	1.430
	60	0.006	1.929	12.096	12.371	1.121
<i>2</i> -Butanol + C ₃ E ₁	100	1.028	2.083	6.824	7.066	1.738
	80	0.592	1.732	6.830	7.017	1.354
	60	0.203	1.329	6.600	6.725	0.938

2.2.4 상 평형 계산

서로 다른 두 상 사이에서 상 평형을 이루기 위해서는 열역학적으로 다음의 세 조건이 충족되어야 한다.

ㄱ. 열적 평형 ($T^\alpha = T^\beta$)

ㄴ. 기계적 평형 ($P^\alpha = P^\beta$)

ㄷ. 화학적 평형 ($\mu^\alpha = \mu^\beta$)

여기서 두 상의 온도와 압력을 동일하게 유지하는 것은 어렵지 않기 때문에, 열적 평형과 기계적 평형은 쉽게 이루어진다. 문제는 화학적 평형이다. 두 상의 화학적 퍼텐셜(chemical potential) 에너지를 어떻게 측정하고, 비교할 것인가? 상 평형 계산이란, 바로 각 상의 퍼텐셜 에너지를 계산하여 두 상 사이의 퍼텐셜 에너지가 같아지는 온도, 압력, 조성을 찾아내는 것을 말한다.

각 상에 대한 퍼텐셜 에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$\mu^\alpha = \Gamma_i(T^\alpha) + RT \ln f^\alpha \quad \mu^\beta = \Gamma_i(T^\beta) + RT \ln f^\beta \quad (2.24)$$

이때, f^α 와 f^β 는 α 상과 β 상에서의 플레시티(fugacity)를 나타내며, 평형 상태에서는 $T^\alpha = T^\beta$ 이므로, $\mu^\alpha = \mu^\beta$ 이기 위해서는 $f^\alpha = f^\beta$ 를 충족해야 한다.

등압 상 평형 계산

기체 상과 액체 상에 대하여 플레시티는 다음과 같다[53].

$$f_i^V = \phi_i^V P y_i \quad (2.25)$$

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.26)$$

따라서, $f_i^V = f_i^L$ 이므로 다음 식이 성립한다.

$$\phi_i^V P y_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.27)$$

$$y_i(cal) = \frac{\gamma_i x_i f_i^0}{\phi_i^V P} \quad (2.28)$$

이를 통해 계산 한 $y_i(cal)$ 과 $y_i(exp)$ 의 차이가 바로 AAD_y가 된다.

다시, 기체 상 플레시티에 대하여 y_i 는 기체 상의 조성이고, ϕ_i^V 는 플레시티 계수(fugacity coefficient)를 의미한다. 플레시티 계수를 계산하는 방법은 여러 가지가 있는데, 본 연구에서는 2 차 비리얼식(two term virial equation) [53]을 이용하여 계산하였으며 다음과 같이 표현된다.

$$\phi_i^V = \phi_i^{sat} \exp\left(\frac{B_{ii}(P - P_i^{sat}) + P\delta_{ij}y_j^2}{RT}\right) \quad (2.29)$$

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (2.30)$$

이때, P_i^{sat} 은 Antoine 식에 의해 계산 된 순수 성분의 증기압이며, 필요한 Antoine 상수는 (표 2.21)에서 확인할 수 있다. 또한, B_{ii} , B_{jj} 그리고 B_{ij} 는 비리얼 계수(virial coefficient)로써 각 성분에 대하여 Fredenslund[53]를 통해 구하였다.

다음으로, 액체 상 플레시티에 대하여 f_i^0 는 순수한 성분의 플레시티로써 다음과 같다.

$$f_i^o = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{(P - P_i^{sat})V_i^L}{RT}\right) \quad (2.31)$$

이때, P_i^{sat} 은 식 (2.29)에서와 같고, V_i^L 은 순수한 성분의 몰 부피(molar volume)로써 Fredenslund[53]에서 구하였다. ϕ_i^{sat} 은 포화 상태에서의 플레시티 계수인데, 식 (2.27, 2.29, 2.31)의 관계를 통해 상쇄 되므로 계산할 필요는 없다.

식 (2.26)의 γ_i 는 활동도 계수(activity coefficient)로써 본 연구에서는 NRTL[39] (식 (2.32)), UNIQUAC[40] (식 (2.33)) 그리고 Wilson[41] (식 (2.34)) 그리고 이용하여 계산하였다.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1^*} + \phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \\ & + q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right) \quad (2.34)$$

이때, NRTL 에 쓰이는 α_{12} 는 0.3 을 사용했고, UNIQUAC 에 쓰이는 넓이 파라미터(q)와 부피 파라미터(r)은 Abrams and Prausnitz [40]의 방법에 의하여 계산되었고, 이때 필요한 Van der Waals 넓이와 Van der Waals 부피는 DIPPR database [55]에서 얻었다. 식 (2.32)의 G_{12} , G_{21} , 식 (2.33)의 τ_{12} , τ_{21} 그리고 식 (2.34)의 Λ_{12} , Λ_{21} 는 모두 adjustable binary interaction parameter 로써 regression 을 통해 계산 하였다. 이외에 계산에 필요한 순수 물성들은 (표 2.20)에 제시하였다.

이제, 상 평형 계산에 필요한 f_i^V 와 f_i^L 을 각각 계산하였으므로, 두 값이 같아질 때까지 T 와 y 의 초기 값을 실험 값으로부터 변화시켜 가며 반복 계산을 하게 된다. 이때, 시스템에 대한 초과 Gibbs 자유에너지는 다음 목적함수에 의해 최적화 되었다.

$$OBJ = \sum_{i=1}^N \left| \frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}}}{T_i^{\text{exp}}} \right| + \left| y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}} \right| \quad (2.35)$$

등압 실험에 대한 각 모델에 따른 adjustable binary parameter 와 계산 성능(AAD T , AAD y)을 (표 2.25)에 수록하였고, 그에 따른 상 평형 다이어그램을 (그림 2.3)~(그림 2.7)에 나타내었다.

등온 상 평형 계산

등온 상 평형 계산 역시 등압 상 평형 계산과 동일하게 $f_i^V = f_i^L$ 를 만족시키면 된다. 다만, 본 연구에서, 등압 상 평형 실험은 PTxy 를 모두 측정하였지만, 등온 상 평형 실험은 PTx 만 측정하였기에, y 는 라울의 법칙(Raoult's law)을 이용하여 계산된 후, 두 상의 퓨게시티를 맞추기 위해 재 조정 된다. 뿐만 아니라, 퓨게시티 계산 방법을 아래와 같이 조금 달리 하였다.

$$f_i^V = \phi_i^V P y_i = \phi_i^L P x_i = f_i^L \quad (2.36)$$

이때, 기체 상에 대한 퓨게시티 계수 ϕ_i^V 는 Peng-Robinson EoS[42]를 이용하여 계산하였고, 액체 상에 대한 퓨게시티 계수 ϕ_i^L 은 Peng-Robinson EoS 에 Wong-Sandler mixing rule[43]을 결합한 후 여기에 필요한 활동도 계수 γ_i 를 NRTL[39], UNIQUAC[40] 그리고 Wilson[41] EoS 로 각각 계산하여 세 모델 간의 성능 차이를 비교 하였다.

먼저 기체 상에 대한 퓨게시티 계수 ϕ_i^V 는 Peng-Robinson 에 의하여 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \phi_i^V = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_k x_k a_{ik}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B} \quad (2.37)$$

여기서 A, B 와 Z 는 다음과 같이 정의된다.

$$A = \frac{Pa}{(RT)^2} \quad B = \frac{Pb}{RT} \quad Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2.38)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (2.39)$$

상관관계(correlation)를 위한 순수 성분의 물성은 (표 2.26)에 나와있다. 모든 물질에 대한 임계점 T_c , P_c 와 끓는점 T_b 는 NIST 웹 데이터 [54]를 통해 얻었고, κ 를 구하기 위한 편심인자 (acentric factor) ω 는 DIPPR database [45]를 통해 얻었다. 하지만, $isoC_3E_1$ 의 경우 T_b 를 제외한 나머지 값이 보고되지 않아서 그룹 기여 방법(group contribution) [62]을 통해 예측하였다. 임계점 계산을 위해 사용한 그룹 기여 방법은 Joback[58], Constantinou Gani[63], Wilson and Jasperson[64], 그리고 Marrero and Pardillo[65] 방법인데, 이 중에서 C_3E_1 의 문헌 값과 가장 작은 오차를 보이는 방법은 Wilson and Jasperson 방법으로 밝혀졌다. $isoC_3E_1$ 은 C_3E_1 의 이성질체 이므로 Wilson and Jasperson 방법을 이용하여 계산할 때 두 물질의 끓는 점 차이만 고려하면 된다. 그러므로 C_3E_1 의 그룹 기여 방법 결과는 $isoC_3E_1$ 의 그룹 기여 방법 결과와 매우 유사할 것이라 판단하였다. 따라서 C_3E_1 의 문헌 값과 계산 값의 오차를 $isoC_3E_1$ 의 그룹 기여 방법 계산 결과에 반영하였다. C_3E_1 의 임계점에 대한 문헌 값은 $T_c=615.28K$, $P_c=36.51bar$ 인데, Wilson and Jasperson 방법을 통한 계산 값은 $T_c=606.3K$, $P_c=37.26bar$ 이다. 두 값의 오차는 각각 1.45%와 2.07%이므로 $isoC_3E_1$ 의 Wilson and Jasperson 방법을 통한 계산 값인 $T_c=594.52K$, $P_c=36.54bar$ 에 위 오차를 반영하여 최종적으로 $T_c=603.3K$, $P_c=35.8bar$ 로 결정하였다. $isoC_3E_1$ 의 편심인자, ω 역시 앞서 계산한 임계점을 이용하여 Ambrose-Walton 대응 상태 방법(corresponding state method) [62]를 이용한 그룹

기여 방법으로 계산 하였다. 이 역시 C_3E_1 을 먼저 계산하여 문헌 값과 계산 값의 오차를 조사하고 이 오차를 $isoC_3E_1$ 의 계산 값에 반영하여 최종 결정하였다.

액체 상에 대한 플레시티 계수 ϕ_i^L 는 Wong and Sandler [43]에 의하여 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times \left(\frac{1}{a_m} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) \right) \ln \frac{z + \left(\frac{1+\sqrt{2}}{z+\left(1-\sqrt{2}\right)B} \right) B}{z + \left(1 - \sqrt{2} \right) B} \quad (2.40)$$

여기서 A 와 B 는 다음과 같이 정의된다.

$$A = \frac{P a_m}{(RT)^2} \quad B = \frac{P b_m}{RT} \quad (2.41)$$

$$\frac{a_m}{RT} = Q \frac{D}{(1-D)} \quad b_m = \frac{Q}{(1-D)} \quad (2.42)$$

이때 Q 와 D 는 다음과 같이 정의되고

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_\infty^E}{CRT} \quad (2.43)$$

C 와 A_∞^E 는 다음의 식으로 표현된다.

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2}-1) \quad (2.44)$$

$$\frac{A_\infty^E}{RT} = \sum_i x_i \left(\frac{\sum_j x_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_k x_k g_{ki}} \right) \quad (2.45)$$

또한 a_m 과 b_m 의 편도함수는 다음과 같이 표현되며

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) = D \frac{\partial n b_m}{\partial n_i} + b_m \frac{\partial n D}{\partial n_i} \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} = \frac{1}{(1-D)} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) - \frac{Q}{(1-D)^2} \left(1 - \frac{\partial n D}{\partial n_i} \right) \quad (2.47)$$

이때 Q 와 D 의 편도함수는 다음과 같다.

$$\left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) = 2 \sum_j x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (2.48)$$

$$\frac{\partial n D}{\partial n_i} = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_{\infty i}}{C} \quad (2.49)$$

여기서 $\ln \gamma_{\infty i}$ 을 구하기 위하여 NRTL, UNIQUAC 그리고 Wilson 활동도 계수 모델을 사용하여 그 성능을 비교하였다. 활동도 계수에 대한 계산은 등압 상 평형 계산에서 쓰인 방법과 같고, 파라미터 역시 동일한 방법으로 구하였다. 다만 $isoC_3E_1$ 의 경우 q 와 r 에 대하여 그 값이 보고되지 않아서 UNIFAC 그룹 기여 방법 [53]을 통해 직접 계산하였다.

이제 기체 상과 액체 상에 대한 휘발성 계수 ϕ_i^V 와 ϕ_i^L 을 모두 구하였으므로, 다음 목적함수에 따라 최적화 하여 상 평형을 계산한다.

$$OBJ = \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (2.50)$$

등온 실험에 대한 각 모델에 따른 parameter 와 binary interaction parameter 그리고 계산 성능(AADP)을 (표 2.27)에 수록하였고, 그에 따른 상 평형 다이어그램을 (그림 2.8)~(그림 2.11)에 나타내었다.

표 2.25 등압 기체-액체 평형 계산 결과와 binary 파라미터

Model	Parameters ^a		AAD T (%) ^b	AAD y (%) ^c
	A ₁₂	A ₂₁		
<i>n</i> -Hetpane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 100 kPa				
NRTL	6373.924	286.379	0.195	0.954
UNIQUAC	384.801	−141.951	0.187	0.968
Wilson	517.759	7536.736	0.191	1.171
<i>n</i> -Hetpane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 80 kPa				
NRTL	5083.050	1112.589	0.124	0.794
UNIQUAC	289.538	−87.470	0.127	0.767
Wilson	1198.299	6453.908	0.153	0.798
<i>n</i> -Hetpane (1) + C ₃ E ₁ (2) 60 kPa				
NRTL	2565.854	2821.149	0.176	0.707
UNIQUAC	116.179	30.134	0.179	0.634
Wilson	2198.716	4182.209	0.106	0.400
<i>n</i> -Octane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 100 kPa				
NRTL	3008.114	2775.574	0.089	1.476
UNIQUAC	201.021	−34.943	0.084	1.495
Wilson	2051.773	4680.225	0.037	1.482
<i>n</i> -Octane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 80 kPa				
NRTL	3634.666	2289.624	0.048	1.308
UNIQUAC	223.229	−49.700	0.060	1.293
Wilson	1934.199	4818.686	0.033	1.310
<i>n</i> -Octane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 60 kPa				
NRTL	3918.691	2039.779	0.072	1.195
UNIQUAC	248.295	−66.156	0.074	1.187
Wilson	1664.404	5198.126	0.047	1.204

<hr/> <i>n</i> -Octane (1) + C ₄ E ₁ (2) at 100 kPa				
NRTL	5218.854	364.298	0.095	0.741
UNIQUAC	314.226	-132.159	0.084	0.693
Wilson	358.454	6082.547	0.055	0.614
<i>n</i> -Octane (1) + C ₄ E ₁ (2) at 80 kPa				
NRTL	5213.505	629.410	0.095	0.808
UNIQUAC	301.163	-118.704	0.088	0.769
Wilson	787.298	5610.768	0.093	0.618
<i>n</i> -Octane (1) + C ₄ E ₁ (2) 60 kPa				
NRTL	5881.689	359.856	0.062	0.660
UNIQUAC	335.777	-135.722	0.054	0.661
Wilson	627.283	6397.169	0.071	0.655
<hr/>				

Methanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 100 kPa				
NRTL	-796.755	675.459	0.343	1.621
UNIQUAC	381.479	-154.916	0.158	1.225
Wilson	-171.985	8877.147	0.147	1.348
Methanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 80 kPa				
NRTL	-705.251	605.511	0.287	1.395
UNIQUAC	368.873	-156.467	0.092	1.079
Wilson	-225.039	8629.814	0.078	1.175
Methanol (1) + C ₃ E ₁ (2) 60 kPa				
NRTL	-846.879	605.103	0.268	1.478
UNIQUAC	246.986	-108.091	0.134	1.253
Wilson	-232.798	6550.480	0.155	1.322
Ethanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 100 kPa				
NRTL	-2741.490	2371.076	0.121	0.848
UNIQUAC	434.343	-278.563	0.134	1.192
Wilson	4588.153	-4627.696	0.130	0.768
Ethanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 80 kPa				
NRTL	-2339.227	2011.833	0.063	0.882
UNIQUAC	555.157	-302.082	0.125	1.036
Wilson	-4668.068	7630.237	0.133	1.017
Ethanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 60 kPa				
NRTL	-2725.274	2277.165	0.049	0.860
UNIQUAC	559.027	-314.380	0.165	1.304
Wilson	4364.838	-4527.384	0.054	0.761

<hr/>				
<i>I</i> -propanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 100 kPa				
NRTL	6743.724	-3766.314	0.333	0.350
UNIQUAC	528.633	-281.498	0.391	0.264
Wilson	-1731.050	9173.809	0.420	0.245
<i>I</i> -propanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 80 kPa				
NRTL	4710.632	-2997.728	0.300	0.484
UNIQUAC	428.098	-246.700	0.357	0.391
Wilson	-1444.875	6032.528	0.377	0.395
<i>I</i> -propanol (1) + C ₃ E ₁ (2) 60 kPa				
NRTL	4237.967	-2978.636	0.187	0.673
UNIQUAC	240.972	-169.709	0.207	0.656
Wilson	-915.130	2542.123	0.207	0.664
<i>I</i> -butanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 100 kPa				
NRTL	5761.476	-3333.462	0.216	0.696
UNIQUAC	369.761	-232.807	0.224	0.641
Wilson	-1849.370	5040.444	0.237	0.645
<i>I</i> -butanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 80 kPa				
NRTL	6977.357	-3746.208	0.295	0.387
UNIQUAC	456.050	-265.455	0.322	0.373
Wilson	-2118.429	6693.267	0.332	0.394
<i>I</i> -butanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 60 kPa				
NRTL	6734.014	-3696.594	0.251	0.366
UNIQUAC	446.469	-263.370	0.254	0.408
Wilson	-2221.210	7141.162	0.277	0.412
<hr/>				

<i>2</i> -propanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 100 kPa				
NRTL	-565.42	1277.43	0.254	1.669
UNIQUAC	174.39	-99.99	0.370	1.323
Wilson	-244.77	1814.70	0.332	1.423
<i>2</i> -propanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 80 kPa				
NRTL	-618.73	1407.21	0.260	1.813
UNIQUAC	125.27	-59.38	0.415	1.422
Wilson	-501.93	2815.27	0.399	1.374
<i>2</i> -propanol (1) + C ₃ E ₁ (2) 60 kPa				
NRTL	-303.07	1143.37	0.299	1.767
UNIQUAC	140.51	-69.54	0.416	1.459
Wilson	-279.94	2232.83	0.367	1.546
<i>2</i> -butanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 100 kPa				
NRTL	-482.00	1105.77	0.193	1.536
UNIQUAC	146.93	-99.79	0.227	1.335
Wilson	-743.98	2013.39	0.223	1.327
<i>2</i> -butanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 80 kPa				
NRTL	-495.97	1144.56	0.178	1.660
UNIQUAC	146.75	-97.62	0.221	1.476
Wilson	-464.56	1594.27	0.213	1.470
<i>2</i> -butanol (1) + C ₃ E ₁ (2) at 60 kPa				
NRTL	-424.78	1166.91	0.199	1.596
UNIQUAC	182.27	-118.82	0.261	1.320
Wilson	-357.93	1568.25	0.250	1.372

^a NRTL $A_{12} = \Delta G_{12}$; UNIQUAC $A_{12} = \Delta \tau_{12}$; Wilson $A_{12} = \Delta \Lambda_{12}$

^b Average Absolute Deviation of Temperature

^c Average Absolute Deviation of Vapor Phase Composition

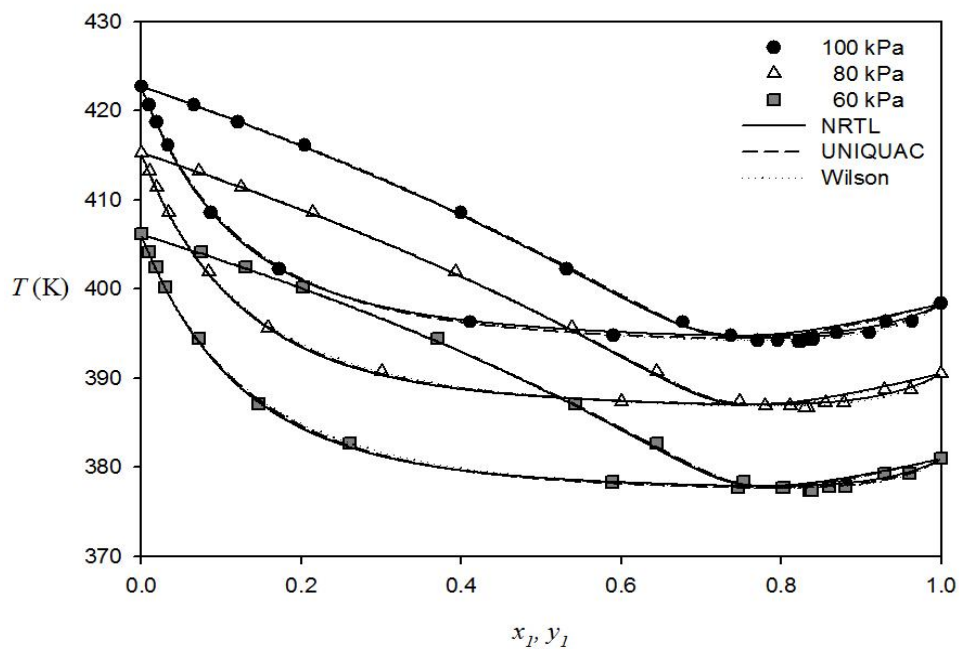
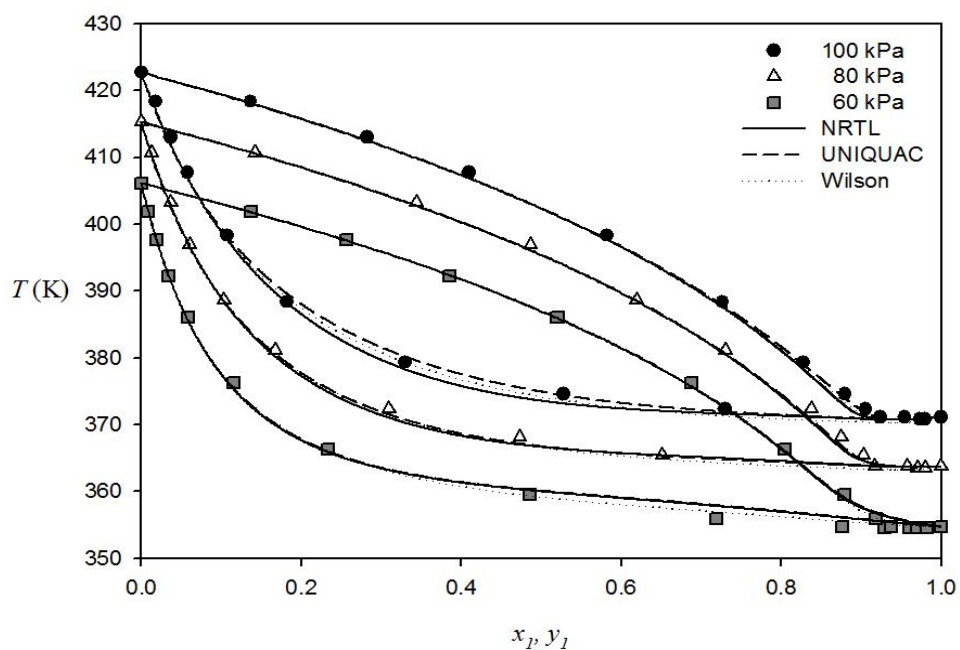


그림 2.3 n -Heptane + C_3E_1 (상) 그리고 n -Octane + C_3E_1 (하)에 대한 등압 상 평형 다이어그램

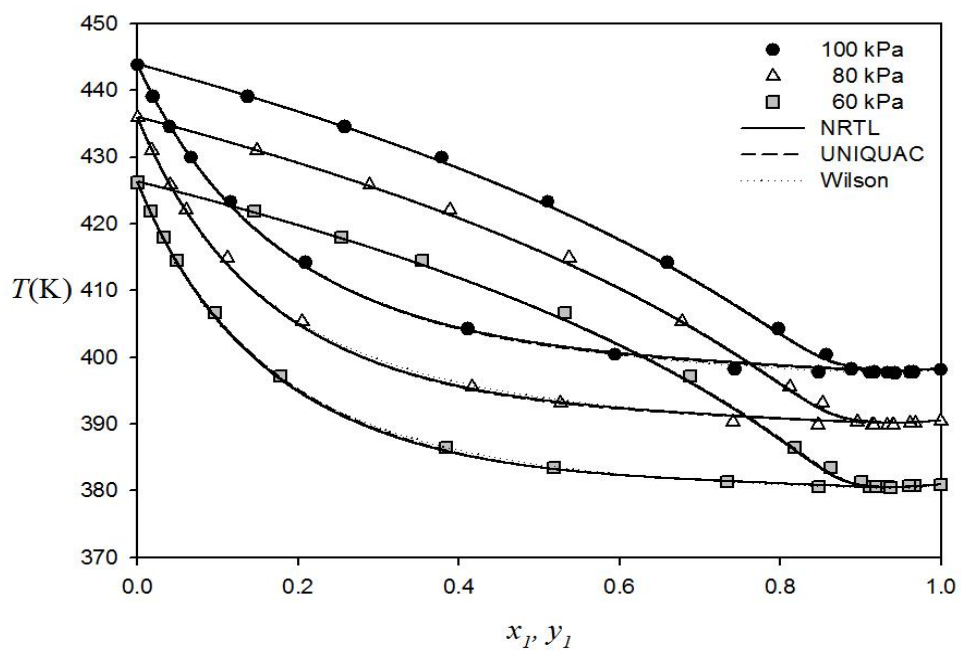


그림 2.4 n -Octane + C_4E_1 에 대한 등압 상 평형 다이어그램

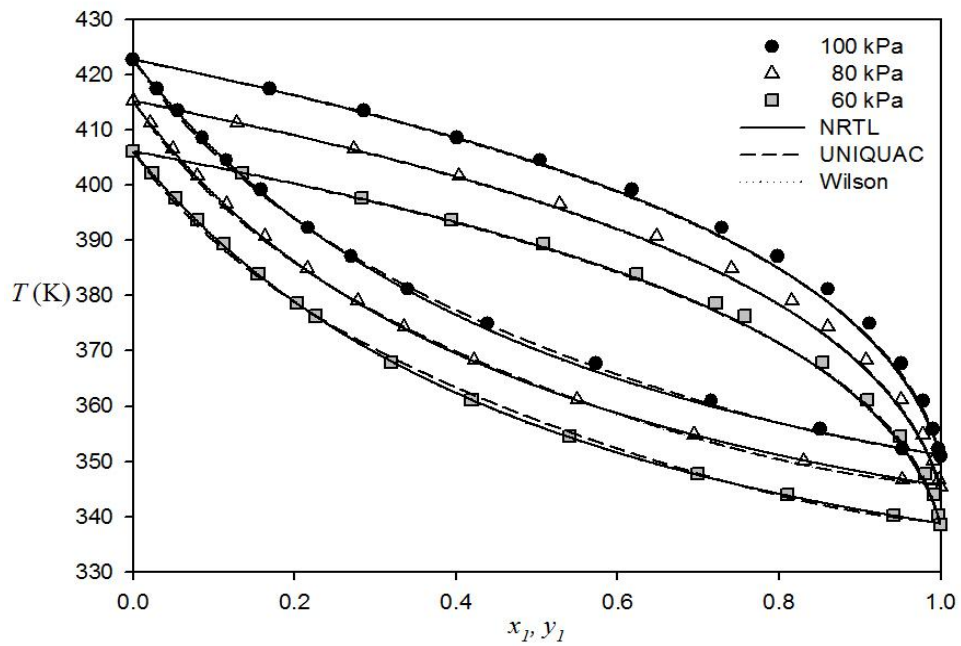
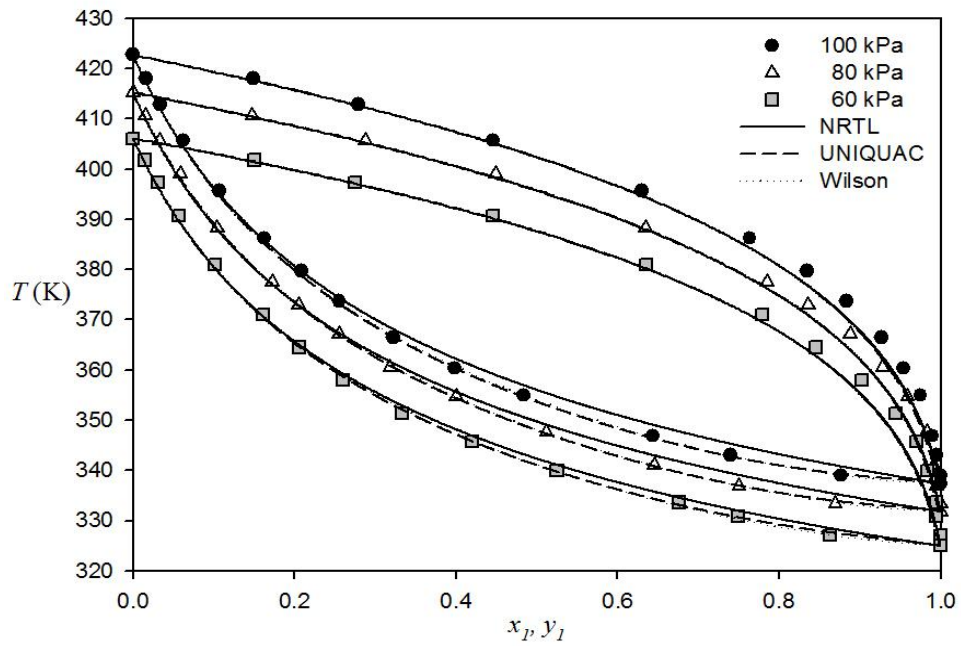


그림 2.5 Methanol + C₃E₁(상) 그리고 Ethanol + C₃E₁(하)
에 대한 등압 상 평형 다이어그램

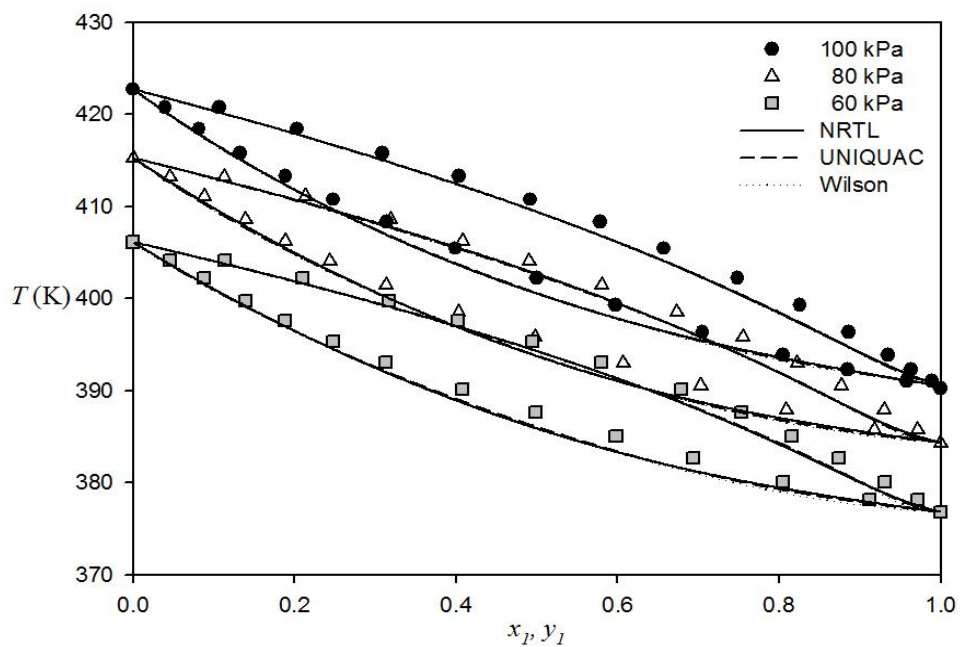
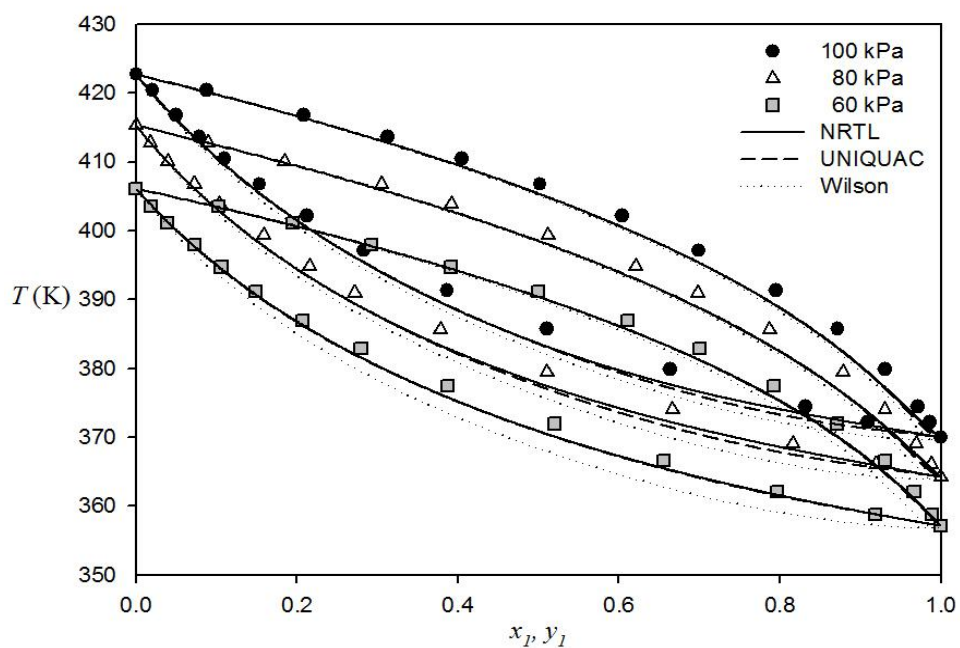


그림 2.6 1-Propanol + C₃E₁(상) 그리고 1-Butanol + C₃E₁(하)에 대한 등압 상 평형 다이어그램

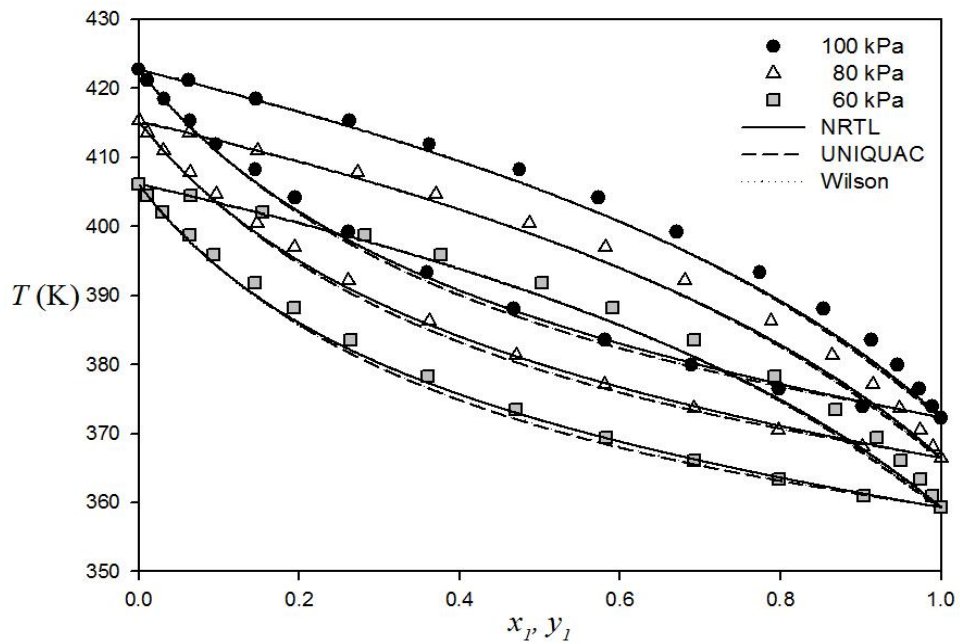
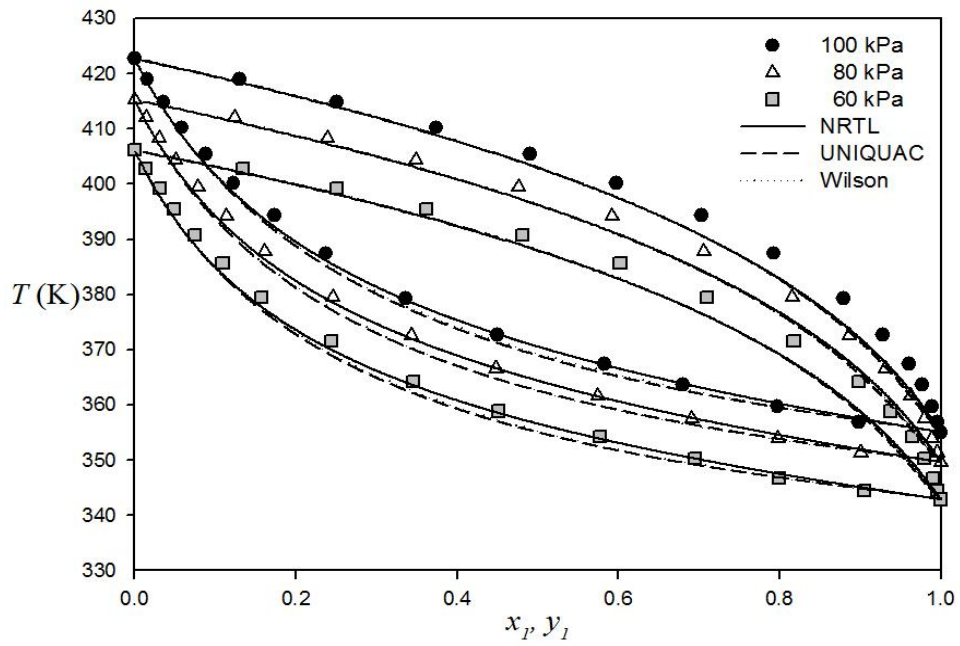


그림 2.7 2-Propanol + C₃E₁(상) 그리고 2-Butanol + C₃E₁(하)에 대한 등압 상 평형 다이어그램

표 2.26 등온 실험에 대한 순수 성분의 물성

Component	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω	κ
<i>2,2</i> -Dimethylbutane	328.48 ^a	488.78 ^a	30.81 ^a	0.23497 ^b	0.05104 ^c
<i>2,3</i> -Dimethylbutane	330.67 ^a	499.98 ^a	31.27 ^a	0.24610 ^b	0.05104 ^c
<i>3</i> -Methylpentane	336.01 ^a	504.43 ^a	31.24 ^a	0.27373 ^b	0.77658 ^c
Cyclohexane	353.87 ^a	553.58 ^a	40.73 ^a	0.20961 ^b	0.07023 ^c
C3E1	422.73 ^a	615.2 ^a	36.51 ^a	0.48676 ^b	1.06140 ^c
<i>iso</i> C ₃ E ₁	414.70 ^a	603.3 ^d	35.80 ^d	0.45557 ^e	1.02123 ^c

^aNIST web data [54]

^bDIPPR 801 database [55]

^cPeng and Robinson [42]

^dWilson and Jasperson group contribution method [64]

^eAmbrose–Walton corresponding state method [62]

표 2.27 등온 기체-액체 평형 계산 결과와 binary 파라미터

Model	Parameters ^a		k_{ij} ^b	AADP (%) ^c
	A ₁₂	A ₂₁		
<i>2,2</i> -Dimethylbutane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 303.15K				
NRTL	1092.715	339.943	-0.185	0.887
UNIQUAC	280.306	-24.259	-0.080	2.489
Wilson	196.755	1826.728	0.100	0.296
<i>2,2</i> -Dimethylbutane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 318.15K				
NRTL	1085.131	316.181	-0.165	0.584
UNIQUAC	315.861	-31.419	-0.131	1.869
Wilson	175.222	1081.074	0.122	0.309
<i>2,2</i> -Dimethylbutane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 333.15 K				
NRTL	1099.189	300.722	-0.155	0.399
UNIQUAC	343.538	-42.385	-0.136	1.376
Wilson	154.462	955.335	0.132	0.305
<i>2,3</i> -Dimethylbutane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 303.15K				
NRTL	1085.795	384.468	-0.246	1.269
UNIQUAC	245.751	2.785	-0.095	2.488
Wilson	225.251	2356.520	0.065	0.727
<i>2,3</i> -Dimethylbutane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 318.15K				
NRTL	1096.035	361.803	-0.225	0.963
UNIQUAC	269.627	-3.209	-0.123	2.133
Wilson	228.427	1318.728	0.060	0.728
<i>2,3</i> -Dimethylbutane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 333.15K				
NRTL	1115.312	349.257	-0.216	0.611
UNIQUAC	274.182	-8.884	-0.094	1.854
Wilson	195.391	1052.572	0.082	0.478

<i>3</i> -Methylpentane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 303.15K				
NRTL	944.453	316.510	-0.193	0.879
UNIQUAC	250.716	-12.588	-0.078	1.613
Wilson	182.617	789.389	0.129	0.839
<i>3</i> -Methylpentane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 318.15K				
NRTL	1027.146	345.007	-0.217	0.483
UNIQUAC	277.534	-1.816	-0.195	1.718
Wilson	199.083	945.157	0.096	0.374
<i>3</i> -Methylpentane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 333.15 K				
NRTL	1176.013	396.790	-0.266	0.401
UNIQUAC	274.407	-17.955	-0.078	1.769
Wilson	213.423	180.087	0.370	1.768
Cyclohexane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 303.15K				
NRTL	1036.843	228.724	-0.206	0.480
UNIQUAC	204.642	16.354	-0.070	1.901
Wilson	79.667	902.664	0.129	0.514
Cyclohexane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 318.15K				
NRTL	1072.825	241.402	-0.231	0.396
UNIQUAC	190.735	27.853	-0.057	2.035
Wilson	53.840	568.305	0.141	0.506
Cyclohexane (1) + C ₃ E ₁ (2) at 333.15K				
NRTL	1269.165	287.863	-0.280	0.303
UNIQUAC	203.274	26.528	-0.037	2.317
Wilson	62.163	1058.989	0.113	0.356

<i>2,2</i> -Dimethylbutane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 303.15K				
NRTL	1224.717	394.016	-0.276	0.559
UNIQUAC	241.652	-13.792	-0.046	2.472
Wilson	203.388	1090.408	0.094	0.671
<i>2,2</i> -Dimethylbutane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 318.15K				
NRTL	1223.741	377.825	-0.255	0.564
UNIQUAC	296.685	-33.238	-0.078	2.295
Wilson	202.986	1424.044	0.066	0.565
<i>2,2</i> -Dimethylbutane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 333.15 K				
NRTL	1251.563	363.521	-0.238	0.489
UNIQUAC	323.611	-37.240	-0.119	1.936
Wilson	187.548	1276.896	0.072	0.395
<i>2,3</i> -Dimethylbutane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 303.15K				
NRTL	1035.418	327.676	-0.231	0.851
UNIQUAC	272.648	-20.727	-0.106	1.760
Wilson	163.506	851.937	0.127	0.919
<i>2,3</i> -Dimethylbutane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 318.15K				
NRTL	1090.776	332.541	-0.229	0.980
UNIQUAC	290.726	-23.824	-0.117	1.729
Wilson	162.758	898.980	0.118	1.016
<i>2,3</i> -Dimethylbutane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 333.15K				
NRTL	1182.380	361.120	-0.251	0.843
UNIQUAC	293.820	-32.063	-0.069	1.658
Wilson	166.932	1002.282	0.096	0.799

<i>3</i> -Methylpentane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 303.15K				
NRTL	899.397	294.251	-0.161	0.598
UNIQUAC	246.123	-13.117	-0.073	1.097
Wilson	159.153	702.882	0.164	0.621
<i>3</i> -Methylpentane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 318.15K				
NRTL	894.424	262.009	-0.105	0.514
UNIQUAC	292.840	-18.183	-0.149	0.796
Wilson	143.589	691.473	0.183	0.48
<i>3</i> -Methylpentane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 333.15 K				
NRTL	1036.344	342.707	-0.207	0.336
UNIQUAC	246.107	-10.390	-0.051	0.965
Wilson	187.793	845.779	0.110	0.269
Cyclohexane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 303.15K				
NRTL	919.421	236.206	-0.133	0.632
UNIQUAC	159.993	57.242	-0.044	2.421
Wilson	105.525	750.889	0.175	0.669
Cyclohexane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 318.15K				
NRTL	1186.563	324.179	-0.293	0.466
UNIQUAC	183.003	56.245	-0.060	2.820
Wilson	386.492	-134.128	0.585	2.321
Cyclohexane (1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2) at 333.15K				
NRTL	1181.384	352.406	-0.275	0.483
UNIQUAC	123.400	129.953	-0.135	3.216
Wilson	585.407	-207.837	0.588	1.912

^a NRTL $A_{12} = \Delta G_{12}$; UNIQUAC $A_{12} = \Delta \tau_{12}$; Wilson $A_{12} = \Delta \Lambda_{12}$

^b Binary interaction parameter

^c Average absolute deviation of the pressure

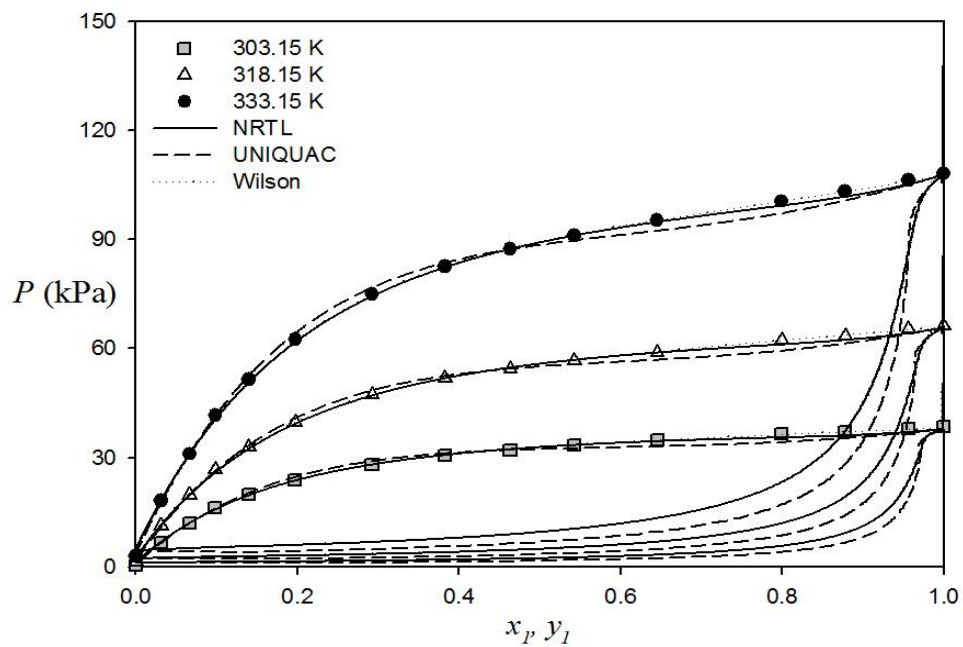
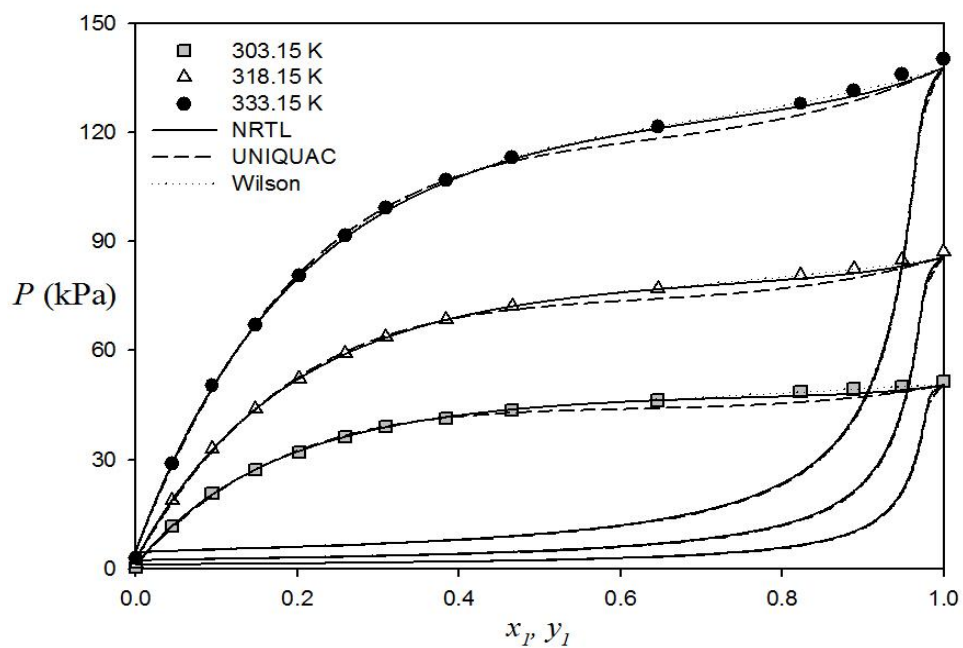


그림 2.8 2,2-Dimethylbutane + C₃E₁(상) 그리고 2,3-Dimethylbutane + C₃E₁(하)에 대한 등온 상 평형 다이어그램

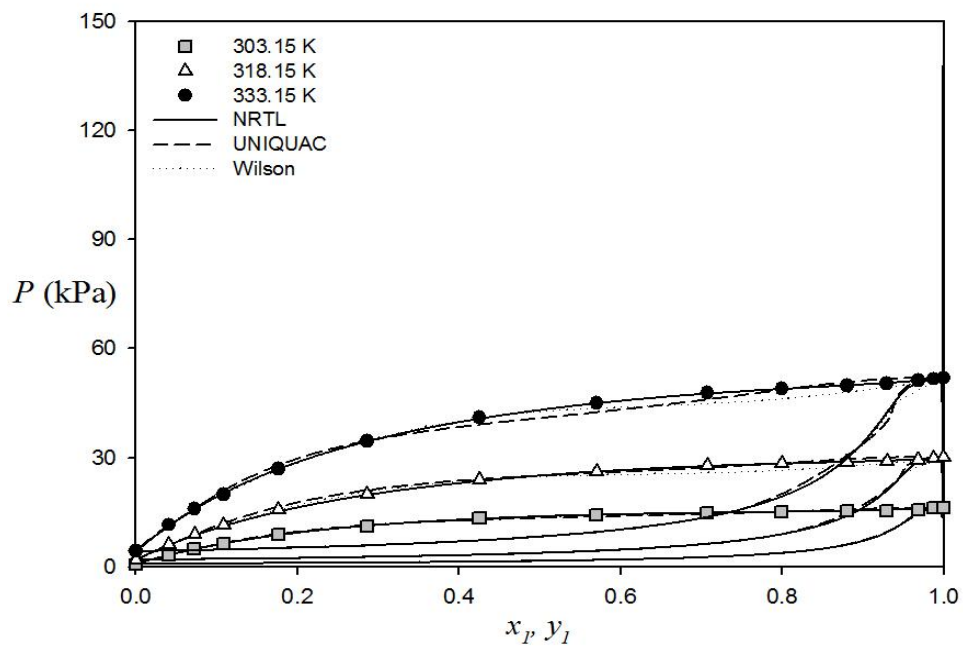
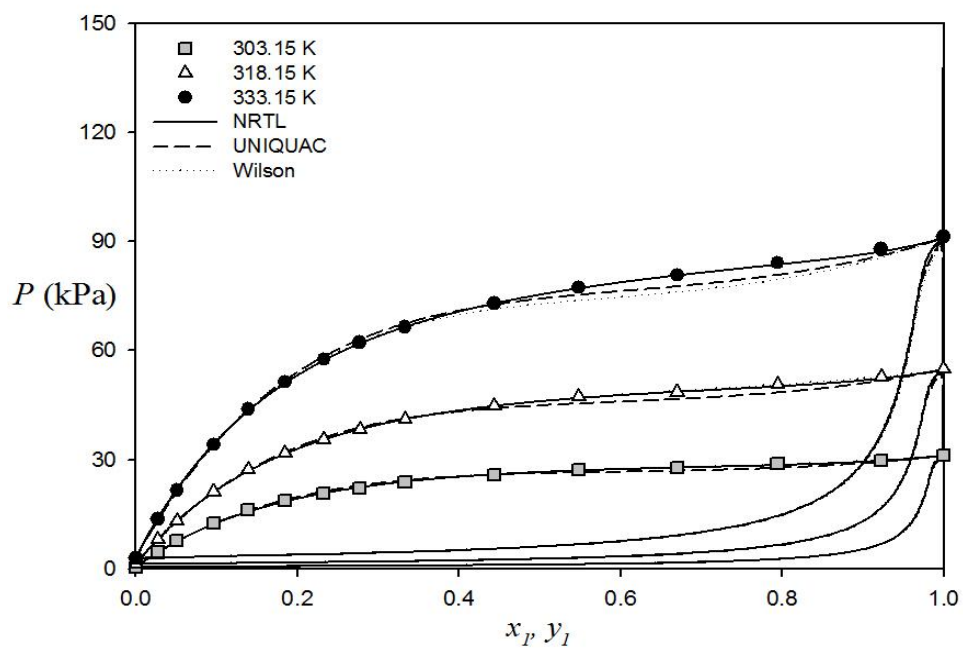


그림 2.9 3-Methylpentane + C₃E₁(상) 그리고 Cyclohexane + C₃E₁(하)에 대한 등온 상 평형 다이어그램

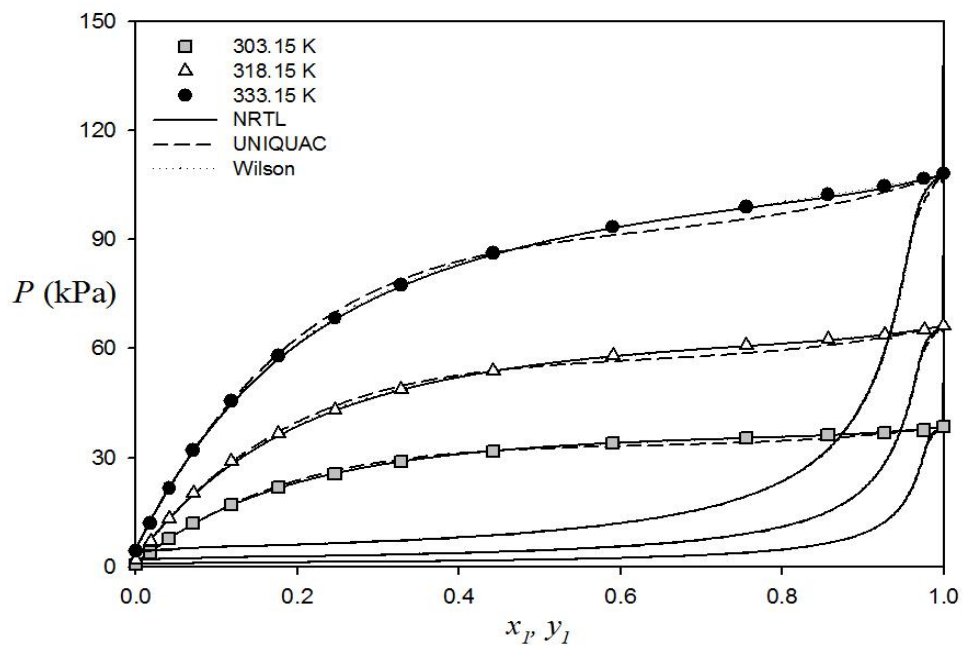
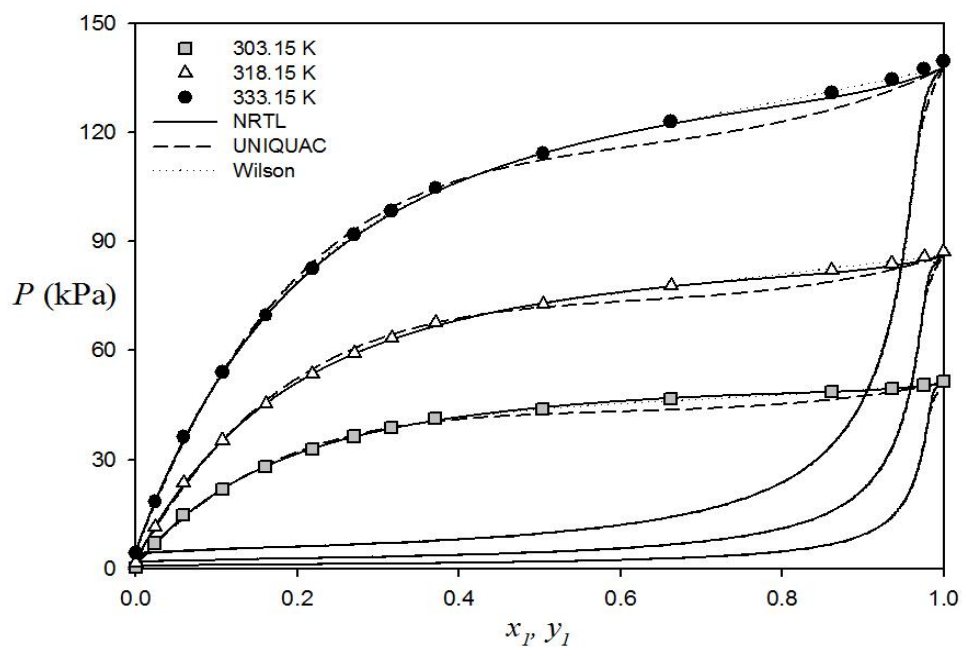


그림 2.10 2,2-Dimethylbutane + $isoC_3E_1$ (상) 그리고 2,3-Dimethylbutane + $isoC_3E_1$ (하)에 대한 등온 상 평형 다이어그램

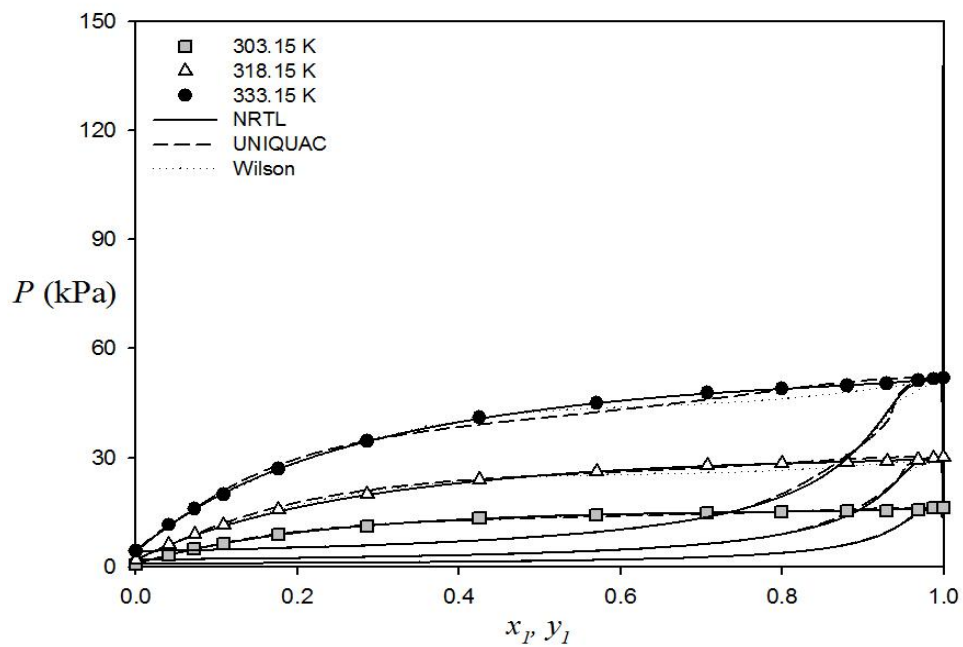
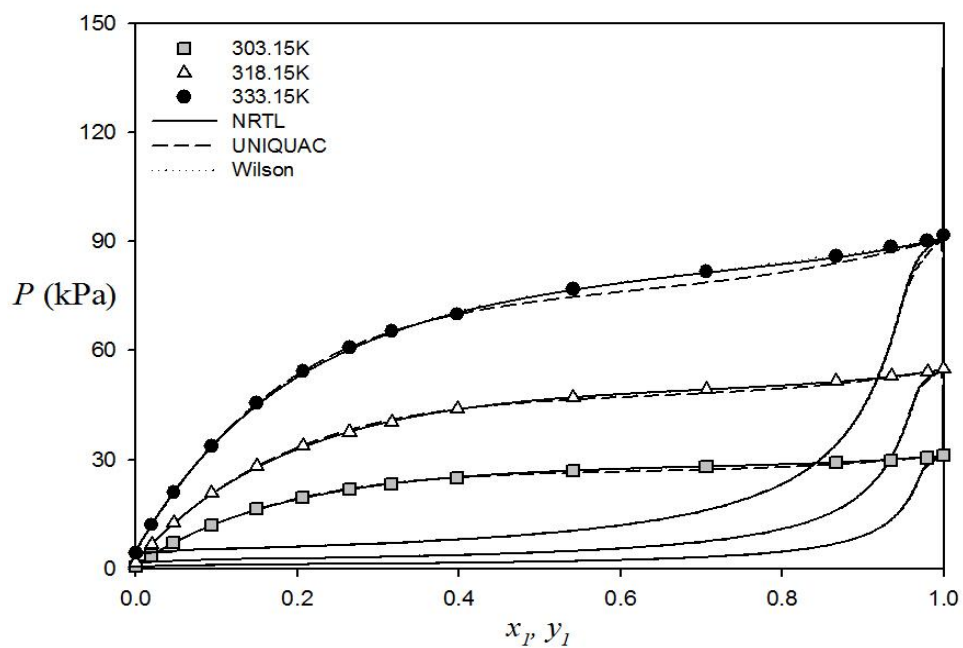


그림 2.11 β -Methylpentane + *iso*C₃E₁ (상) 그리고 Cyclohexane + *iso*C₃E₁ (하)에 대한 등온 상 평형 다이어그램

상 평형 계산 결과 대부분의 시스템에서 좋은 예측 결과를 제공함을 알 수 있었다. 특히 NRTL, UNIQUAC 그리고 Wilson 모델 중에서 NRTL 과 Wilson 의 성능이 좋게 나타나는 경향을 볼 수 있었고, 그 중에서도 NRTL 모델의 성능이 등압 상 평형, 등온 상 평형을 가리지 않고 조금이나마 우세한 것을 알 수 있었다.

그런데, 한 가지 주목해야 할 것이 있다. 본 연구에서 상 평형 시스템은 실험 물질에 따라 크게 알콕시에탄올+알케인 시스템과 알콕시에탄올+알코올 시스템으로 나눌 수 있는데, 알콕시에탄올+알코올 시스템의 경우에는 동일한 모델을 사용하여 계산 하였음에도 불구하고 상 평형 계산 성능이 떨어진다는 것을 알 수 있었다.

이는 앞서 기술한 알콕시에탄올의 분자적 특징에서 기인하는 결과라 예측할 수 있다. 알콕시에탄올은 한 분자 내에 하이드록실기($-OH$)와 에테르기($-O-$)를 동시에 지니기 때문에 분자 간 수소결합은 물론 분자 내 수소결합이 동시에 존재하는 자기회합성 물질이라 언급하였다. 따라서 알콕시에탄올+알케인 시스템의 경우에는 두 종류의 분자 간 수소결합과 한 가지의 분자 내 수소결합, 총 3 가지의 수소 결합이 존재하지만, 알콕시에탄올+알코올 시스템의 경우에는 5 가지의 분자 간 수소결합과 한 가지의 분자 내 수소결합, 총 6 가지의 수소결합이 존재할 수 있으므로, 회합성이 훨씬 증가하였음을 예측할 수 있다.

때문에, 같은 모델을 사용하여 상 평형을 예측하였더라도, 계산에 사용 된 모델(Second Virial-Activity model)이 회합성을 고려하고 있지 않으므로, 회합성이 강한 시스템이었을 경우 상 평형 예측 계산 성능은 떨어질 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 회합성을 고려할 수 있는 추가적인 상태 방정식을 선택하여 계산 결과를 개선 하고자 하였다.

3. 자가 회합성 시스템에 대한 상태방정식의 적용 및 개선

3.1 선행 연구의 검토 및 유도

앞 장에서 알콕시에탄올+알코올 시스템에 대하여 회합성이 고려된 모델의 필요성을 언급하였다. 본 장에서는 회합성 모델의 적용과 모델의 개선 방법 및 그 결과를 다루도록 한다.

회합성이 고려된 모델 중에서는 SAFT[16, 17, 31–37, 66–69]와 CPA[19, 70–84]가 범용적으로 많이 쓰이고 있고, 최근에는 위 두 모델의 성능을 뛰어넘는 Lattice 기반의 모델들이 개발되어 왔다. Lattice Fluid 모델은 Sanchez 와 Lacombe[24,85]이 Guggenheim's combinatorial[86]를 이용하여 제안 한 모델이다. 이를 좀 더 개선시켜서 nonrandom lattice 의 개념을 적용 시킨 모델이 NLF model[87–93]이다. NLF 모델은 회합성 시스템[94–96]과 고분자[97] 시스템에도 그 영역을 확장시켜서 그 우수한 성능을 입증하였다. 하지만, NLF 모델은 에너지 파라미터와 순수 성분의 세그먼트 넘버에 너무 큰 온도 의존성을 포함하기 때문에 그렇지 않을 경우 정확성이 떨어진다는 단점이 존재한다.

이를 해결하기 위하여 파라미터에 온도 의존성이 없는 QLF(Quasi-chemical nonrandom Lattice Fluid model)모델[44]이 발표되었다. QLF 는 NLF, SAFT 모델보다 더 나은 성능을 제공하며, 이후 회합성 유체에 적용할 수 있는 QALF 모델[98]도 발표되어 상 평형 예측 성능을 더 개선시켰다. 또한, 알콕시에탄올과 같은 분자 내, 분자 간 회합성을 모두 고려할 수 있도록 QiALF 모델[45]로도 확장 되었다.

3.1.1 QLF

QLF 모델 [44]을 설명하기에 앞서, 격자 구조의 정준 분배함수(canonical partition function)는 다음과 같이 표현된다.

$$Q(N, T, V) = Q_{\text{int}}(N, T) Q_{\text{kin}}(N, T) Z_N(N, T, V) \quad (3.1)$$

여기서 Q_{int} 와 Q_{kin} 은 각각 internal과 kinetic 파트를 의미하고, Z_N 은 위치 분배함수(configurational partition function)를 나타낸다.

NLF 모델에 따르면 [87], 위치 분배함수는 다음과 같은 위치 헬름홀츠 에너지(configurational Helmholtz free energy)로 다시 나타낼 수 있다.

$$A^c = A^{c,A} - \left(\frac{zN_q}{2} \right) \left[\sum_{i=0} \sum_{j=0} \theta_i \theta_j \varepsilon_{ij} + \left(\frac{\beta}{2} \right) \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \sum_{l=0} \theta_i \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{kl} - \varepsilon_{ik} - \varepsilon_{jk}) \right] \quad (3.2)$$

이때, $A^{c,A}$ 는 athermal part이며 다음과 같다.

$$\beta A^{c,A} = \sum N_i \ln \tilde{\rho}_i + N_0 \ln(1 - \tilde{\rho}) - \frac{z}{2} N_q \ln \left[1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right] \quad (3.3)$$

$$q = \sum x_i q_i \quad r = \sum x_i r_i \quad (3.4)$$

$$\tilde{\rho}_i = N_i r_i / N_r \quad \tilde{\rho} = \sum \tilde{\rho}_i \quad (3.5)$$

상태 방정식(EoS)은 식 (3.2)의 위치 헬름홀츠 에너지로부터 얻을 수 있다.

$$P = P^c = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial A^c}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3.6)$$

여기서 구한 위치 압력(configurational pressure)은 절대 압력이다.

정준 화학 포텐셜과 위치 화학 포텐셜은 각각 정준 분배 함수와 위치 분배 함수로부터 구할 수 있고 다음과 같이 표현된다.

$$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = -kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{int}}}{\partial N_i} \right)_{T,N_j} + \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{kin}}}{\partial N_i} \right)_{T,N_j} + \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \right] \quad (3.7)$$

$$\mu_i^c = -kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \quad (3.8)$$

정준 화학 포텐셜과 위치 화학 포텐셜은 서로 같지 않다. 그 이유는 Q_{int} 와 Q_{kin} 이 모두 온도와 분자 수에 대한 함수이며, 상 평형을 계산할 때 서로 상쇄되지 않기 때문이다.

이 문제를 해결하기 위해, Neau[99]는 플개시티 계수를 이용하여 상 평형 계산을 할 수 있도록 consistent method 를 도입하였다. 이 방법을 통해 상태방정식으로부터 플개시티 계수를 직접 유도 할 수 있고 그 형태는 다음과 같다.

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{\partial A^r(T,V,N)}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} - \ln Z \quad (3.9)$$

$$A^r(T,V,N) = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{NkT}{V} \right) dV \quad (3.10)$$

한편, 플개시티 계수는 기초적인 관계를 이용하여 위치 화학 포텐셜로부터 다음과 같이 유도할 수도 있다.

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i &= \beta \mu_i - \beta \mu_i^{id} = - \left(\frac{\partial \ln(\Omega / \Omega^{id})}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \\ &= - \left(\frac{\partial \ln(\Omega^c / \Omega^{c,id})}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = \beta \mu_i^c - \beta \mu_i^{c,id} \end{aligned} \quad (3.11)$$

이제, QLF 모델을 살펴보면, QLF 는 순수 성분의 close packed volumes of a mer (v_1^*), segment numbers (r_1) 그리고 molecular interaction energy (ε_{11})에 대하여 온도 의존성이 존재 하지 않는다.

먼저, 혼합물에 대한 부피와 이 외에 EoS 계산에 필요한 파라미터는 다음과 같다.

$$v = v^* N_r = v^* (N_0 + \sum r_i N_i) \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} r &= \sum x_i r_i & q &= \sum x_i q_i \\ x_i &= \frac{N_i}{N} & N &= \sum N_i \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$N_r = N_0 + \sum N_i r_i \quad N_q = N_0 + \sum N_i q_i \quad (3.14)$$

$$z q_i = r_i (z - 2) + 2 \quad (3.15)$$

여기서 N_0 와 N_i 는 각각 홀과 i 성분 분자의 수를 의미한다.

i 성분과 j 성분의 interaction energy 값은 다음과 같이 표현된다.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (3.16)$$

또한, 혼합물에 대하여 one-fluid approach 에서 v^* 의 결합 및 혼합 규칙은 다음과 같이 가정된다.

$$v^* = \sum \phi_i v_i^* \quad (3.17)$$

이때, segment fraction, ϕ_i 는 다음과 같이 정의된다.

$$\phi_i = \frac{r_i N_i}{\sum r_i N_i} = \frac{x_i r_i}{r} \quad (3.18)$$

이제 식 (3.6)으로부터 혼합물에 대한 EoS 를 얻을 수 있다.

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} = -\ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{z}{2} \ln[1 + (\frac{q}{r} - 1)\tilde{\rho}] - \frac{\theta^2}{\tilde{T}} \quad (3.19)$$

여기서, 모든 항목들에 대한 (\sim) 는 환산 변수(reduced variables)를 나타내고 다음과 같이 정의된다.

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*} = \frac{\sum r_i N_i}{N_r}, \quad \rho^* = \frac{1}{rv^*} \quad (3.20)$$

이때, 환산 파라미터들은 다음과 같이 정의되고

$$P^* v^* = kT^* = \frac{z}{2} \varepsilon_M \quad (3.21)$$

ε_M 은 다음과 같다.

$$\varepsilon_M = \frac{1}{\theta^2} \left[\sum_{i=0}^c \sum_{j=0}^c \theta_i \theta_j \varepsilon_{ij} + \frac{\beta}{2} \sum_{i=0}^c \sum_{j=0}^c \sum_{k=0}^c \sum_{l=0}^c \theta_i \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 3\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{ik} - 2\varepsilon_{jk}) \right] \quad (3.22)$$

여기서, θ 와 θ_i 는 다음과 같이 정의된다.

$$\theta = \frac{\sum N_i q_i}{N_q} = \frac{(q/r)\tilde{\rho}}{1+(q/r-1)\tilde{\rho}} = 1 - \theta_0 \quad (3.23)$$

$$\theta_i = \frac{N_i q_i}{N_q} \quad (3.24)$$

QLF 모델의 잔류 헬름홀츠 에너지, $A^r(T, V, N)$ 과 퓨게시티 계수는 다음과 같다.

$$\beta A^r = Nr \left[\left(\frac{1}{\tilde{\rho}} - 1 \right) \ln(1 - \tilde{\rho}) \right] - \left[\frac{z}{2} \frac{Nr}{\tilde{\rho}} + N(1-r) \right] \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) + N - \frac{Nq\theta}{\tilde{T}} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & (Z-1) \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} - \frac{Zq_i}{2} \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) - \ln Z \\ & + \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^c \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^c \sum_{k=0}^c \sum_{l=0}^c \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \end{aligned} \quad (3.26)$$

기존의 회합성 모델 중 NLF의 성능은 SAFT보다 뛰어나다고 알려져 왔다. 그런데 QLF model의 상 평형 예측 성능은 SAFT는 물론, NLF보다도 뛰어난 것으로 밝혀졌으며, 관련 내용을 QLF 논문[44]에서 확인할 수 있다.

3.1.2 QALF

정준 분배 함수(canonical partition function)는 다음과 같이 physical 항목과 association 항목으로 구분할 수 있다.

$$Q = Q_p Q_A \exp(-PV/kT) \quad (3.27)$$

여기서 physical 항목, Q_p 는 QLF 와 같고, association 항목, Q_A 는 Veytzman 통계역학[8]을 이용하여 구하였다. Veytzman 통계역학은 회합성 기여에 대한 분배함수를 타입 i 의 donor group 과 타입 j 의 acceptor group 사이의 회합 쌍(N_{ij}^A)의 수를 이용하여 나타내었다. 회합에 대한 부피의 변화는 무시 되었고, 회합성 기여에 대한 정규화 된 분배 함수는 다음과 같이 표현된다.

$$\Omega_A^c = \frac{N_r^{N_{A0}}}{N_r^{N_A}} \prod_k^K \frac{N_{k0}^{A0}!}{N_{k0}^A!} \prod_l^L \frac{N_{0l}^{A0}!}{N_{0l}^A!} \prod_k^K \prod_l^L \frac{N_{kl}^{A0}!}{N_{kl}^A!} \exp(-\beta N_{kl}^A A_{kl}^A) \quad (3.28)$$

회합성 기여에 대하여, 이것이 최대가 되는 조건은 다음과 같다.

$$N_{kl}^A N_r = N_{k0}^A N_{0l}^A \exp(-\beta A_{kl}^A) = (N_d^k - \sum_{j=1}^J N_{kj}^A)(N_a^l - \sum_{i=1}^I N_{il}^A) \exp(-\beta A_{kl}^A) \quad (3.29)$$

$$N_{kl}^{A0} N_r = N_{k0}^{A0} N_{0l}^{A0} = (N_d^k - \sum_{j=1}^J N_{kj}^{A0})(N_a^l - \sum_{i=1}^I N_{il}^{A0}) \quad (3.30)$$

$(k=1,2,...,K, l=1,2,...,L)$

여기서, donor 타입 k 의 수, N_d^k ,와 acceptor 타입 l 의 수, N_a^l ,은 각각 i 성분에서 k 타입 donor 의 수, d_k^i ,와 j 성분에서 l 타입 acceptor 의 수, a_l^j ,에 의해 정의된다.

$$N_d^k = \sum_i^c d_k^i N_i, \quad N_a^l = \sum_j^c a_l^j N_j, \quad N_A = \sum_k^K \sum_l^L N_{kl} \quad (3.31)$$

$$N_{k0}^A = N_d^k - \sum_j^J N_{kj}^A, \quad N_{0l}^A = N_a^l - \sum_i^I N_{il}^A \quad (3.32)$$

$$A_{kl}^A = U_{kl}^A - TS_{kl}^A \quad (3.33)$$

헬름홀츠 에너지는 식 (3.27)에서와 같이 physical 기여와 chemical 기여의 합으로 주어지며, physical 기여는 QLF 에서와 같다. 이미 알고 있는 N_{kl}^A , N_{kl}^{A0} 와 함께, 회합성 기여에 대한 위치 헬름홀츠 에너지는 Stirling 근사($\ln \alpha! = \alpha \ln \alpha - \alpha$)를 이용하여 아래와 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \beta A_A^c = -\ln \Omega_A^c &= (N_A - N_{A0})(\ln N_r + 1) + \sum_k (N_{k0}^A \ln N_{k0}^A - N_{k0}^{A0} \ln N_{k0}^{A0}) \\ &+ \sum_l (N_{0l}^A \ln N_{0l}^A - N_{0l}^{A0} \ln N_{0l}^{A0}) \\ &+ \sum_k \sum_l^L (\beta A_{kl}^A N_{kl}^A + N_{kl}^A \ln N_{kl}^A - N_{kl}^{A0} \ln N_{kl}^{A0}) \end{aligned} \quad (3.34)$$

그리고 식 (3.34)로부터 associating 항목을 구할 수 있다.

$$P_A = - \left(\frac{\partial A_A^c}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{\beta v^*} (v_A - v_{A0}) \tilde{\rho} \quad (3.35)$$

$$v_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i r_i} \quad v_{A0} = \frac{N_{A0}}{\sum_i N_i r_i} \quad (3.36)$$

physical 기여와 associating 기여에 대한 상태 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} = -\ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{z}{2} \ln[1 + (\frac{q}{r} - 1)\tilde{\rho}] - (v_A - v_{A0})\tilde{\rho} - \frac{\theta^2}{\tilde{T}} \quad (3.37)$$

여기서, 환산 변수에 대한 정의는 식 (3.20)에서와 같고, 나머지 변수들의 정의 또한 식 (3.21) ~ 식 (3.24)에서 확인할 수 있다.

위치 화학 포텐셜, μ_i^c , 는 위치 분배 함수로부터 정의된다.

$$\mu_i^c = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega^c}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega_{phys}^c}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} - kT \left(\frac{\partial \ln \Omega_A^c}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned}
\beta\mu_i^c = & \gamma_i(T) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} + Z \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) + \ln \left(\frac{\theta_i}{q_i} \right) + r_i \left(1 - \frac{z}{2} \right) \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) \\
& + \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^N \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \quad (3.39) \\
& - \left[\sum_{k=1}^K d_k^i \ln \frac{N_{k0}^{A0}}{N_{k0}^A} + \sum_{l=1}^L a_l^i \ln \frac{N_{0l}^{A0}}{N_{0l}^A} \right]
\end{aligned}$$

한편, 절대 화학 포텐셜, μ_i , 는 정준 분배 함수로부터 유도 된다.

$$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega_{phys}}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} - kT \left(\frac{\partial \ln \Omega_A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \quad (3.40)$$

또한, 플개시티 계수는 위치 화학 포텐셜로부터 유도 되었다.

$$\ln \varphi_i = \beta\mu_i - \beta\mu_i^{id} = \left(\frac{\partial \ln(\Omega / \Omega^{id})}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = \left(\frac{\partial \ln(\Omega^c / \Omega^{c,id})}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = \beta\mu_i^c - \beta\mu_i^{c,id} \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned}
\ln \varphi_i = & (Z-1) \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} - \frac{Zq_i}{2} \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) - \ln Z \\
& + \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^N \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \quad (3.42) \\
& - \left[\sum_{k=1}^K d_k^i \ln \frac{N_{k0}^{A0}}{N_{k0}^A} + \sum_{l=1}^L a_l^i \ln \frac{N_{0l}^{A0}}{N_{0l}^A} \right]
\end{aligned}$$

이상 기체 상태에 대한 절대 화학 포텐셜과 위치 화학 포텐셜은 간단한 열역학 관계식 [100] 과 식 (3.39) 을 이용하여 유도 되었다.

$$\beta\mu_i^{id} = \ln(x_i P) + \lambda_i(T)$$

$$\beta\mu_i^{c,id} = \gamma_i(T) + \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) + \ln(x_i P) + \ln(\beta v^*)$$

따라서, 절대 화학 포텐셜, μ_i , 는 식 (3.41)로부터 다음과 같이 유도되었다.

$$\begin{aligned} \beta\mu_i = & \gamma_i(T) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} + (Z-1) \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) - \ln(\beta v^*) + \ln\left(\frac{\theta_i}{q_i}\right) + r_i \left(1 - \frac{z}{2}\right) \ln\left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1\right) \tilde{\rho}\right) \\ & + \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^N \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \\ & - \left[\sum_{k=1}^K d_k^i \ln \frac{N_{k0}^{A0}}{N_{k0}^A} + \sum_{l=1}^L a_l^i \ln \frac{N_{0l}^{A0}}{N_{0l}^A} \right] \end{aligned} \quad (3.43)$$

QALF 논문 [98] 에 따르면, QALF 모델의 상 평형 예측 성능은 QLF 및 SAFT 보다 더 개선되었음이 밝혀졌다.

3.1.3 QiALF

기존의 QALF 모델[98]이 QLF 모델[44]과 Veytsman 통계역학[8]을 결합하여 association 항목을 표현 하였듯이, QiALF[45]도 같은 방법을 이용한다. 다만, 알콕시에탄올이 동시에 분자 내, 분자 간 수소결합을 이루기 때문에 이를 고려하여 Veytsman 통계역학에 적용시킨 점이 특징이다. 알콕시에탄올에 대한 분자 내, 분자 간 수소결합을 Veytsman 통계역학에 적용하면 다음과 같다[101].

먼저 QiALF 역시 정준 분배 함수(canonical partition function)는 식 (3.27)과 같이 표현 되는데, LFHB(Lattice Fluid Hydrogen Bonding) 모델[15]에 따르면, associating 항목은 다음과 같이 표현된다.

$$Q_A = \left(\frac{\tilde{\rho}}{rN} \right)^{N_H} \Omega \exp \left(- \frac{\sum N_{ij} A_{ij}}{kT} \right) \quad (3.45)$$

여기서, N 은 시스템에서의 전체 분자 수, N_{ij} 는 자유 에너지 변화 A_{ij}^0 에 의해 결정되는 타입 $i-j$ 의 수소 결합 수, 그리고 N_H 는 분자 간 전체 수소 결합 수를 말하며 $N_H = \sum N_{ij}$ 이다. $\tilde{\rho}/r$ 항목은 LFHB 모델에 의해 계산된 분자 당 세그먼트 수에 대한 환산 밀도의 비를 뜻한다. 하지만, 여기서는 이 비율을 일정하다고 가정한다. 식 (3.45)의 Ω 는 시스템에서 수소 결합이 일어날 경우의 수를 의미하며, 여기에 분자 내, 분자 간 수소 결합이 동시에 고려된다.

식 (3.45)를 분자 내 수소결합과 분자 간 수소결합으로 나누어 다시 표현하면 다음과 같다[101].

$$Q_A = P_{intra}^{N_B} \Omega_{intra} \exp(-\beta N_B A_B) \cdot P_{inter}^{N_{11}+N_{12}} \Omega_{inter} \exp(-\beta N_{11} A_{11} - \beta N_{12} A_{12}) \quad (3.46)$$

이때, P 는 분자 내, 분자 간에 대하여 각각 주변과 수소결합 쌍을 이룰 수 있는 모든 가능성을 말하고, Ω_{intra} 와 Ω_{inter} 는 시스템 안에서 분자 내 수소결합, 분자 간 수소결합이 각각 일어날 경우의 수를 나타낸다.

PEA (polyethoxyalcohol, $[R-(CH_2CH_2O)_x-OH]$) + inert 시스템에 대한 분자 내, 분자 간 수소결합이 일어날 경우의 수는 Missopolinou와 Panayiotou[101]가 정리하였다. 논문에 따르면, 시스템에 N_1 개의 PEA와 N_2 개의 inert solvent가 있다고 가정하였다. 그러면, 타입 1(-OH)의 proton donor와 proton acceptor의 수는 둘 다 N_1 과 같고, 타입 2(-O-)의 proton acceptor의 수는 xN_1 과 같게 된다. 또한, N_{11} 은 OH-OH (inter), N_{12} 는 OH-O (inter) 수소결합 수, N_B 는 OH-O (intra) 수소결합 수를 뜻한다. 따라서, 수소결합을 이루지 않는 free proton donor의 수, N_{10} ,는 다음과 같게 된다.

$$N_{10} = N_1 - N_{11} - N_{12} - N_B \quad (3.47)$$

먼저, proton donor에 대해 살펴보면, 타입 1(-OH)이 동 분자의 타입 2(-O-)에게 proton을 내어줄 수 있다. 따라서, N_1 개의 (-OH) 중 N_B 의 개수는 ${}_{N_1}C_{N_B}$ 로 쓸 수 있다. 또한, 전체 N_1 개 중, N_B 가 선택되어진 상황에서 타입 1이 다른 분자의 타입 1과 타입 2에게 proton을 내어줄 수도 있다. 이는 각각 ${}_{N_1-N_B}C_{N_{11}}$, ${}_{N_1-N_B-N_{11}}C_{N_{12}}$ 로 쓸 수 있다.

다음으로, proton acceptor에 대해 살펴보면, xN_1 개의 타입 2(-O-)중 N_B 개는 동 분자의 타입 1에 의해 donor choice된 상태이므로 분자 하나에 대해서는 ${}_xC_1 = \frac{x!}{(x-1)!!} = x$ 로 쓸 수 있고, B 분자 전체에 대해서는 x^{N_B} 로 쓸 수 있다. 또한, 타입 2는 다른 분자의 타입 1에 의해서도 proton을 받을 수 있는데, 이미 N_B 개가 차지하고 있으므로 이를 제외한 $xN_1 - N_B$ 개 중 N_{12} 의 개수는 ${}_{xN_1-N_B}C_{N_{12}}$ 와 같다. 그리고, 타입 1은 acceptor로 작용할 때, 다른 분자의 타입 1에 의해서만

결합이 이루어지므로, 총 개수를 $_{N_1}C_{N_{11}}$ 으로 쓸 수 있다. 끝으로, N_{11} 과 N_{12} 는 proton donor 이자 proton acceptor 로 작용하여 중복 셈이 되었으므로 이를 보정해 주도록 한다. 위 경우의 수를 모두 조합하면 전체 수소결합에 대한 경우의 수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}\Omega_{intra} \cdot \Omega_{inter} &= {}_{N_1}C_{N_B} \cdot {}_{N_1-N_B}C_{N_{11}} \cdot {}_{N_1-N_B-N_{11}}C_{N_{12}} \cdot x^{N_B} \cdot {}_{N_1}C_{N_{11}} \cdot {}_{xN_1-N_B}C_{N_{12}} \cdot N_{11}!N_{12}! \\ &= \frac{(N_1!)^2 \cdot x^{N_B} \cdot (xN_1 - N_B)!}{N_B!N_{11}!N_{12}!(N_1 - N_B - N_{11} - N_{12})!(N_1 - N_{11})!(xN_1 - N_B - N_{12})!}\end{aligned}\quad (3.48)$$

Missopolinou 와 Panayiotou[101]는 주변과 수소결합 쌍을 이룰 수 있는 전체 가능성 P_{inter} 와 P_{intra} 에 대하여 각각 다음과 같이 정의하였다.

$$P_{inter} = \left(\frac{\tilde{\rho}}{rN}\right)^{N_{11}+N_{12}} = \left(\frac{\tilde{\rho}}{rN}\right)^{N_A} = \left(\frac{1}{N_r}\right)^{N_A} \quad P_{intra} = c^{N_B} \quad (3.49)$$

이때, 상수 c 는 상 평형 계산 때 regression 을 통해 얻어진다. 이제 식 (3.48)과 식 (3.49)를 식 (3.46)에 대입하면 다음과 같이 나타난다.

$$\begin{aligned}Q_A &= \left(\frac{1}{N_r}\right)^{N_A} c^{N_B} \frac{(N_1!)^2 \cdot x^{N_B} \cdot (xN_1 - N_B)!}{N_B!N_{11}!N_{12}!(N_1 - N_B - N_{11} - N_{12})!(N_1 - N_{11})!(xN_1 - N_B - N_{12})!} \\ &\quad \times \exp(\beta N_B A_B - \beta N_{11} A_{11} - \beta N_{12} A_{12})\end{aligned}\quad (3.50)$$

이 식을 정규화(normalization) 하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}Q_A^c &= \frac{Q_A}{Q_A^0} = \left(\frac{1}{N_r}\right)^{N_A - N_A^0} c^{N_B - N_{B0}} \cdot x^{N_B - N_{B0}} \frac{(xN_1 - N_B)!N_B^0!(N_1 - N_B^0 - N_{11}^0 - N_{12}^0)!}{(xN_1 - N_B^0)!N_B^0!(N_1 - N_B - N_{11} - N_{12})!} \\ &\quad \times \frac{N_{11}^0!N_{12}^0!(N_1 - N_{11}^0)!(xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0)!}{N_{11}!N_{12}!(N_1 - N_{11})!(xN_1 - N_B - N_{12})!} \exp(-\beta N_B A_B - \beta N_{11} A_{11} - \beta N_{12} A_{12})\end{aligned}\quad (3.51)$$

이제, 식 (3.51)을 Stirling 근사($\ln \alpha! = \alpha \ln \alpha - \alpha$)를 이용하여 헬름홀츠 에너지 항으로 나타내면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}\beta A_A^c &= -\ln Q_A^c = (N_A - N_A^0) \ln N_r - (N_B - N_B^0) \ln(cx) \\ &\quad - \left[(xN_1 - N_B) \ln(xN_1 - N_B) - (xN_1 - N_B^0) \ln(xN_1 - N_B^0) + (xN_1 - N_B^0) \right] \\ &\quad - \left[(N_B^0 \ln N_B^0 - N_B^0) + (N_{10}^0 \ln N_{10}^0 - N_{10}^0) + (N_{11}^0 \ln N_{11}^0 - N_{11}^0) + (N_{12}^0 \ln N_{12}^0 - N_{12}^0) \right. \\ &\quad \left. + (N_1 - N_{11}^0) \ln(N_1 - N_{11}^0) - (N_1 - N_{11}^0) \right. \\ &\quad \left. + (xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0) \ln(xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0) - (xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0) \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[(N_B \ln N_B - N_B) + (N_{10} \ln N_{10} - N_{10}) + (N_{11} \ln N_{11} - N_{11}) + (N_{12} \ln N_{12} - N_{12}) \right. \\
& + (N_1 - N_{11}) \ln(N_1 - N_{11}) - (N_1 - N_{11}) \\
& \left. + (xN_1 - N_B - N_{12}) \ln(xN_1 - N_B - N_{12}) - (xN_1 - N_B - N_{12}) \right] \quad (3.52)
\end{aligned}$$

그리고 회합성 기여에 대하여 최대가 되는 조건을 찾기 위해, 식 (3.52)를 N_B , N_{11} , N_{12} 에 대하여 각각 미분하면 다음의 세 가지 식을 얻게 된다.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \beta A_A^c}{\partial N_B} = 0 & \rightarrow \frac{N_B(xN_1 - N_B)}{(xN_1 - N_B - N_{12})N_{10}x} = c \cdot \exp(-\beta A_B) = K_B \\
\text{or } N_B(xN_1 - N_B) & = (xN_1 - N_B - N_{12})N_{10}x \cdot c \cdot \exp(-\beta A_B) \quad (3.53)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \beta A_A^c}{\partial N_{11}} = 0 & \rightarrow \frac{N_{11}}{(N_1 - N_{11})N_{10}} = \left(\frac{1}{N_r} \right) \cdot \exp(-\beta A_{11}) = \frac{K_{11}}{N} \\
\text{or } N_{11}N_r & = (N_1 - N_{11})N_{10} \cdot \exp(-\beta A_{11}) \quad (3.54)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \beta A_A^c}{\partial N_{12}} = 0 & \rightarrow \frac{N_{12}}{(xN_1 - N_B - N_{12})N_{10}} = \left(\frac{1}{N_r} \right) \cdot \exp(-\beta A_{12}) = \frac{K_{12}}{N} \\
\text{or } N_{12}N_r & = (xN_1 - N_B - N_{12})N_{10} \cdot \exp(-\beta A_{12}) \quad (3.55)
\end{aligned}$$

여기서 식 (3.55)를 식 (3.53)으로 나누면, N_{12} 를 구할 수 있다.

$$N_{12} = \frac{K_{12}}{K_B N_x} N_B (xN_1 - N_B) \quad (3.56)$$

또한, 식 (3.54)를 식 (3.55)로 나누고 식 (3.56)을 대입하면, N_{11} 이 구해진다.

$$N_{11} = \frac{K_{11}}{K_B N_x + N_B (K_{11} - K_{12})} N_B N_1 \quad (3.57)$$

끝으로, 식 (3.53)에 식 (3.47), 식 (3.56), 식 (3.57)을 모두 대입하여 N_B 를 구한다.

$$N_B = \left(\frac{N_1 x K_B - K_{12} N_B}{N} \right) \left[N_1 - N_B - \frac{K_{12} N_B}{x K_B} \cdot \frac{(xN_1 - N_B)}{N} - \frac{N_1 K_{11} N_B}{K_B N_x + N_B (K_{11} - K_{12})} \right] \quad (3.58)$$

이제, K_B , K_{11} , K_{12} 의 값을 알면 N_B , N_{11} , N_{12} 에 대한 값을 알 수 있고, 이는 식 (3.53)에서 식 (3.55)로부터 헬름홀츠 에너지를 계산하여 구할 수 있다. 각각의 헬름홀츠 에너지는 다음 식으로 구한다.

$$A_B = U_B - TS_B \quad A_{11} = U_{11} - TS_{11} \quad A_{12} = U_{12} - TS_{12} \quad (3.59)$$

여기서 U_B , U_{11} , U_{12} 그리고 S_B , S_{11} , S_{12} 은 각각 (OH-O, intra), (OH-OH, inter), (OH-O, inter)에 대한 내부에너지와 엔트로피를 의미하고, 그 값을 Shin 과 Kim [45] 또는 Missopolinou, Ioannou, Prinos 와 Panayiotou [102]에서 찾을 수 있다. 본 연구의 상 평형 계산에서는 Shin 과 Kim [45]에 쓰인 에너지 값이 더 좋은 계산 결과를 제공함을 알 수 있었다. 비슷한 방법을 이용하여 N_B^0 , N_{11}^0 , N_{12}^0 에 대해서도 다음의 관계를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} N_B^0(xN_1 - N_B^0) &= (xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0)N_{10}^0 x \cdot c \\ N_{11}^0 N_r &= (N_1 - N_{11}^0)N_{10}^0 \\ N_{12}^0 N_r &= (xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0)N_{10}^0 \end{aligned} \quad (3.60)$$

회합성 기여에 대한 위치 화학 포텐셜은 회합성 기여에 대한 위치 헬름홀츠 에너지로부터 구할 수 있고, 다음과 같다.

$$\mu_{A,i}^c = N_a \left(\frac{\partial A_A^c}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = \ln \frac{N_{10}^0}{N_{10}^0} + \ln \frac{N_1 - N_{11}}{N_1 - N_{11}^0} - x \ln \frac{xN_1 - N_B}{xN_1 - N_B^0} + x \ln \frac{xN_1 - N_B - N_{12}}{xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0} \quad (3.61)$$

물리적 기여와 회합성 기여에 대한 QiALF의 상태방정식은 QALF 모델의 식 (3.37)과 같고, 이에 대한 위치 화학 포텐셜은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \beta \mu_i^c &= \gamma_i(T) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} + Z \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) + \ln \left(\frac{\theta_i}{q_i} \right) + r_i \left(1 - \frac{z}{2} \right) \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) \\ &+ \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^N \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \\ &- \beta \mu_{A,i}^c \end{aligned} \quad (3.62)$$

식 (3.39)와 비교하면, 3 행의 association 값만 변한 것을 알 수 있다. 또한, QALF 와 마찬가지로, 환산 변수에 대한 정의는 식 (3.20)과 같고, 나머지 변수들의 정의도 식 (3.21) ~ 식 (3.24)에서 확인할 수 있다.

QiALF 모델의 플개시터 역시, 위치 화학 포텐셜로부터 유도 되었으며, 식 (3.41)과 같은 관계를 이용하여 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & (Z-1) \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} - \frac{Zq_i}{2} \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) - \ln Z \\ & + \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^N \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \\ & - \beta \mu_{A,i}^c \end{aligned} \quad (3.63)$$

이 또한, QALF 모델의 플개시터 식 (3.42)와 비교하면 3 행의 association 항목만이 변한 것을 알 수 있다.

3.2 선행 연구의 적용

3.1 장에서 QLF[44], QALF[98] 그리고 QiALF 모델[45]의 상태방정식과 퓨게시티를 구하는 방법에 대하여 알아보았다. 이 장에서는 각 모델을 본 연구 시스템에 직접 적용하여 그 결과를 확인한다.

모델의 적용은 비회합성 모델 (QLF)과 회합성 모델 (QiALF)로 나누어 비교하였다. 회합성 모델 중 QALF 모델은 적용하지 않았는데, 그 이유는 본 연구의 상 평형 시스템이 모두 알콕시에탄올을 포함하는 이성분계 시스템이므로 분자 내 수소결합이 존재하기 때문이다. 앞 장의 식 (3.39)와 식 (3.62) 그리고 식 (3.41)과 식 (3.63)에서 확인할 수 있듯, QALF 와 QiALF 는 분자 내 수소결합의 고려 유무에 의한 차이만이 존재하며, 따라서 본 연구에는 QiALF 모델의 적용이 옳바르다.

단, 현재 유도되어 있는 QiALF 모델의 경우 알콕시에탄올의 상대 물질을 inert 로 가정하였기에, 알콕시에탄올+알코올 시스템에 직접 적용하기에는 무리가 있다. 따라서, 알콕시에탄올+알코올 시스템의 경우에는, 2 장에서 상 평형 계산에 이용 된 3 차 상태방정식(Second Virial EoS, Peng-Robinson)-활동도 모델(NRTL) 과 QLF 모델로 범위를 한정하여 그 성능을 비교하였다. 계산에 사용 된 활동도 모델(NRTL, UNIQUAC, Wilson) 중, NRTL 의 성능이 전반적으로 가장 우수하였기 때문에 UNIQUAC 과 Wilson 은 비교에서 제외 되었다.

3.2.1 순수한 물질에 대한 결과

본 연구에서 실험에 사용된 물질은 알케인(n -헵테인, n -옥테인, 2,2-디메틸부테인, 2,3-디메틸부테인, 3-메틸펜테인, 싸이클로헥세인), 알코올(메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 1-부탄올, 2-프로판올, 2-부탄올) 그리고 알콕시에탄올(C_3E_1 , $isoC_3E_1$, C_4E_1) 총 15 가지인데, 더 정확한 경향성 비교를 위해 C_1E_1 , C_2E_1 도 포함하여 총 17 가지 물질에 대해 계산을 진행하였다.

QLF 모델[44] 계산을 위하여 모든 물질에 대한 close packed volumes of a mer (v_1^*), segment numbers (r_1) 그리고 molecular interaction energy (ϵ_{11})에 대한 값을 (표 3.2)에 수록하였다. 또한, 파라미터의 정확성 검증을 위해 문헌 값의 압력 및 밀도와 비교하여 $AADP$ 와 $AAD\rho$ 를 제공하였다. 압력에 대한 문헌 값은 NIST web data[54]의 Antoine 식을 이용하였고, Antoine 상수는 (표 2.21)에서 확인할 수 있다. 밀도에 대한 문헌 값은 DIPPR[55]에서 얻었고, 관련 상수를 (표 3.1)에 수록하였다.

QiALF 모델[45]은 분자 내, 분자 간 수소결합을 모두 고려한 모델이므로 알콕시에탄올에 대해서만 그 값을 계산할 수 있다. C_1E_1 , C_2E_1 , C_3E_1 , $isoC_3E_1$ 그리고 C_4E_1 에 대한 v_1^* , r_1 , ϵ_{11} 그리고 상수 c 에 대한 값을 (표 3.3)에 수록하였고, QLF 모델 계산과 같은 방법으로 $AADP$ 와 $AAD\rho$ 를 함께 제공하였다.

모든 파라미터는 10 kPa ~ 200 kPa 범위에서 regression 되었고, (표 3.2)와 (표 3.3)에서 확인할 수 있듯이, $AADP$ 와 $AAD\rho$ 는 모두 만족할 만한 결과를 제공하였기에, 계산된 파라미터들은 혼합물의 상평형 계산에 적합하다고 판단된다.

표 3.1 순수 성분에 대한 Liquid Density 파라미터

Component	Liquid Density (ρ^b) Parameter ^a			
	A	B	C	D
<i>n</i> -Heptane	0.61259	0.26211	540.2	0.28141
<i>n</i> -Octane	0.53731	0.26115	568.7	0.28034
Methanol	2.288	0.2685	512.64	0.2453
Ethanol	1.648	0.27627	513.92	0.2331
1-Propanol	1.235	0.27136	536.78	0.24
1-Butanol	0.965	0.2666	563.05	0.24419
2-Propanol	1.24	0.27342	508.3	0.2353
2-Butanol	0.966	0.26064	536.05	0.2746
2,2-Dimethylbutane	0.77112	0.2767	488.78	0.2799
2,3-Dimethylbutane	0.76929	0.27524	499.98	0.27691
3-Methylpentane	0.72593	0.26598	504.43	0.27917
Cyclohexane	0.8908	0.27396	553.58	0.2851
C ₁ E ₁	1.1119	0.26909	564	0.21503
C ₂ E ₁	0.92023	0.27054	569	0.22571
C ₃ E ₁	0.77226	0.26798	615.2	0.26277
<i>iso</i> C ₃ E ₁	0.77226	0.26798	615.2	0.26277
C ₄ E ₁	0.59184	0.25068	633.9	0.26689

^a from DIPPR [55]

^b $\rho = A/(B^{1+(1-T/C)^D})$ $\rho = (kmolm^{-3})$, $T = (K)$

표 3.2 순수 성분에 대한 QLF 모델 파라미터

Component	v_1^*	r_1	ϵ_{11}	$AADP$ (%)	$AAD\rho$ (%)
<i>n</i> -Heptane	13.930	9.550	114.197	0.185	0.156
<i>n</i> -Octane	14.597	10.255	118.358	0.161	0.265
Methanol	3.095	11.551	106.615	0.170	0.255
Ethanol	3.412	14.417	98.898	0.214	0.997
<i>l</i> -Propanol	3.912	15.995	98.650	0.192	1.425
<i>l</i> -Butanol	4.853	15.988	102.918	0.168	1.389
<i>2</i> -Propanol	3.684	16.881	92.547	0.155	1.531
<i>2</i> -Butanol	4.599	16.567	96.586	0.373	1.287
<i>2,2</i> -Dimethylbutane	14.794	7.930	107.614	0.166	0.073
<i>2,3</i> -Dimethylbutane	14.265	8.026	110.320	0.160	0.169
<i>3</i> -Methylpentane	13.672	8.257	110.989	0.177	0.184
Cyclohexane	12.616	7.647	123.694	0.189	0.701
C ₁ E ₁	6.188	11.644	119.481	0.310	0.428
C ₂ E ₁	7.121	12.353	118.046	0.307	0.503
<i>iso</i> C ₃ E ₁	8.170	12.603	117.508	0.186	0.867
C ₃ E ₁	8.242	12.615	119.962	0.221	0.722
C ₄ E ₁	9.615	12.666	124.589	0.277	0.480

표 3.3 순수 성분에 대한 QiALF 모델 파라미터

Energy Parameter ^a	U_B^c	S_B^d	U_{11}^c	S_{11}^d	U_{12}^c	S_{12}^d
	-10.47	-16.0	-25.1	-26.5	-22.0	-52.0
Component	v_1^*	r_1	ϵ_{11}	c	$AADP$ (%)	$AAD\rho$ (%)
C ₁ E ₁	18.426	4.278	154.117	0.0697	0.168	0.845
C ₂ E ₁	18.446	5.215	145.894	0.0820	0.142	0.705
<i>iso</i> C ₃ E ₁	19.800	5.687	142.657	0.1008	0.108	0.330
C ₃ E ₁	19.589	5.818	146.346	0.1071	0.256	0.482
C ₄ E ₁	21.068	6.331	150.338	0.1168	0.271	0.596
Energy Parameter ^b	U_B^c	S_B^d	U_{11}^c	S_{11}^d	U_{12}^c	S_{12}^d
	-10.47	-16.0	-28.1	-26.5	-19.0	-24.0
Component	v_1^*	r_1	ϵ_{11}	c	$AADP$ (%)	$AAD\rho$ (%)
C ₁ E ₁	17.490	4.253	128.476	0.0511	0.374	0.093
C ₂ E ₁	18.118	5.054	126.083	0.0662	0.367	0.228
<i>iso</i> C ₃ E ₁	19.459	5.509	126.585	0.1096	0.468	0.609
C ₃ E ₁	20.163	5.484	131.487	0.1115	0.616	0.710
C ₄ E ₁	22.507	5.783	139.220	0.1245	0.547	0.370

^a from Shin and Kim [45]

^b from Missopolinou, Ioannou, Prinos and Panayiotou [102]

^c U_B , U_{11} , U_{12} (kJ/mol)

^d S_B , S_{11} , S_{12} (J/(mol*K))

3.2.2 알콕시에탄올+알케인 혼합물에 대한 결과

알콕시에탄올+알케인 시스템의 경우, 3 차 상태방정-NRTL 모델에 의한 상 평형 계산 결과를 QLF[44] 및 QiALF[45]와 비교 하였다. (3 차 상태방정식-NRTL)에 대한 AADT, AADy 및 AADP 의 결과는 (표 2.25)와 (표 2.27)에서 확인할 수 있고, QLF 와 QiALF 에 대한 상 평형 계산 결과는 (표 3.4)에 수록하였다. 그리고 이에 대한 상 평형 비교 다이어그램을 (그림 3.1)부터 (그림 3.6)에서 확인할 수 있다.

QiALF 계산에 사용된 에너지 파라미터는 n-Heptane+C₃E₁ 과 n-Octane+C₄E₁ 에 대하여 Missopolinou and Panayiotou[102]의 값이 더 좋은 결과를 제공하였고, 나머지 모든 시스템에 대해서는 Shin and Kim[45]의 값이 사용되었다. 이 값은 (표 3.3)에서 확인할 수 있다.

계산 결과 QLF 모델은 알콕시에탄올 +알케인 시스템에 대하여 3 차 상태방정식-NRTL 모델보다 좋은 결과를 제공하진 못하였다. 하지만, QiALF 는 QLF 보다 더 나은 예측 결과를 제공함은 물론, 특히 공비조성(Azeotrope) 영역에서 NRTL 보다 나은 결과를 보여주었다. (표 2.25)에서 확인 할 수 있듯이 전체적인 AADT 와 AADy 는 NRTL 모델이 QiALF 보다 약간 더 우세한 것처럼 보이지만, NRTL 의 경우 공비조성 영역과 일반 영역 사이의 편차가 QiALF 보다 컸다는 점을 감안하면, QiALF 가 더 고른 계산 결과를 제공하였다고 볼 수 있다.

T, P, x 만을 측정한 등온 상 평형 계산 결과 역시 QiALF 가 QLF 보다 훨씬 뛰어난 성능을 제공 하였으며, 실험 데이터를 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. 하지만, NRTL 의 결과에는 미치지 못하였는데, 이 결과는 y 의 예측 계산에 따른 것이므로, y 데이터가 없는 상황에서의 단순 비교는 무리가 있다. 따라서, 추후 y 데이터를 추가하여 비교하는 것이 더 정확할 것이다.

표 3.4 알콕시에탄올+알케인 시스템에 대한 모델 별 성능비교

System	QLF			QiALF		
(kPa)	k_{ij}	AADT (%)	AADy (%)	k_{ij}	AADT (%)	AADy (%)
<i>n</i> -Heptane(1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	0.06648	0.175	1.178	-0.00409	0.153	1.140
80	0.07052	0.116	0.911	0.00246	0.168	0.915
60	0.07501	0.221	1.331	0.00547	0.251	1.364
<i>n</i> -Octane(1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	0.07527	0.085	1.898	0.02568	0.064	1.834
80	0.07572	0.075	1.704	0.02302	0.063	1.660
60	0.07339	0.055	1.377	0.02034	0.069	1.627
<i>n</i> -Octane(1) + C ₄ E ₁ (2)						
100	0.05865	0.212	1.014	-0.01100	0.058	0.883
80	0.06146	0.211	1.105	-0.00699	0.072	0.951
60	0.05971	0.201	1.142	-0.00722	0.066	0.848
System	QLF			QiALF		
(K)	k_{ij}	AADP(%)		k_{ij}	AADP(%)	
<i>2,2</i> -Dimethylbutane(1) + C ₃ E ₁ (2)						
303.15	0.06754	3.603		0.01199	0.996	
318.15	0.07046	3.135		0.01178	0.914	
333.15	0.07069	2.594		0.01179	0.759	
<i>2,3</i> -Dimethylbutane(1) + C ₃ E ₁ (2)						
303.15	0.06908	4.544		0.01370	1.659	
318.15	0.07102	4.093		0.01403	1.400	
333.15	0.07260	3.743		0.01452	1.151	

<i>3</i> -Methylpentane(1) + C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.06669	2.783	0.01119	2.074
318.15	0.06749	2.730	0.01231	1.283
333.15	0.06923	2.733	0.01289	1.023
Cyclohexane(1) + C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.05339	1.443	0.00920	2.655
318.15	0.05517	1.093	0.01010	1.307
333.15	0.05706	1.118	0.01085	0.648
<i>2,2</i> -Dimethylbutane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.06912	3.676	0.01262	1.014
318.15	0.07057	3.386	0.01228	0.732
333.15	0.07206	3.000	0.01152	0.617
<i>2,3</i> -Dimethylbutane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.06815	2.592	0.01410	1.509
318.15	0.07105	2.368	0.01404	1.128
333.15	0.07130	2.452	0.01398	0.748
<i>3</i> -Methylpentane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.06529	2.550	0.01236	1.779
318.15	0.06848	2.278	0.01315	1.229
333.15	0.07009	2.683	0.01266	1.199
Cyclohexane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.05763	2.510	0.01446	3.180
318.15	0.05972	1.616	0.01521	1.478
333.15	0.06164	1.584	0.01593	0.858

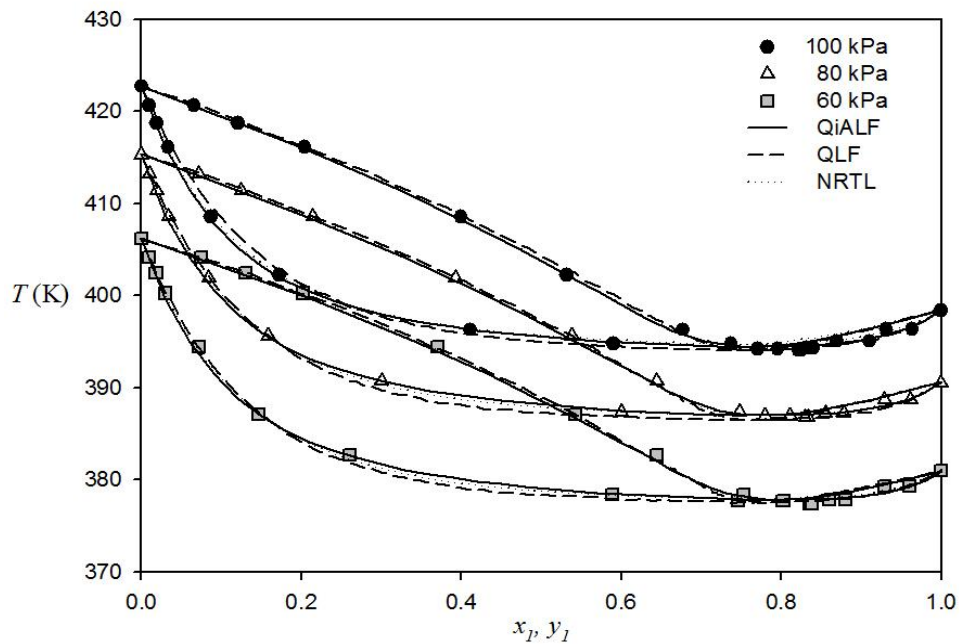
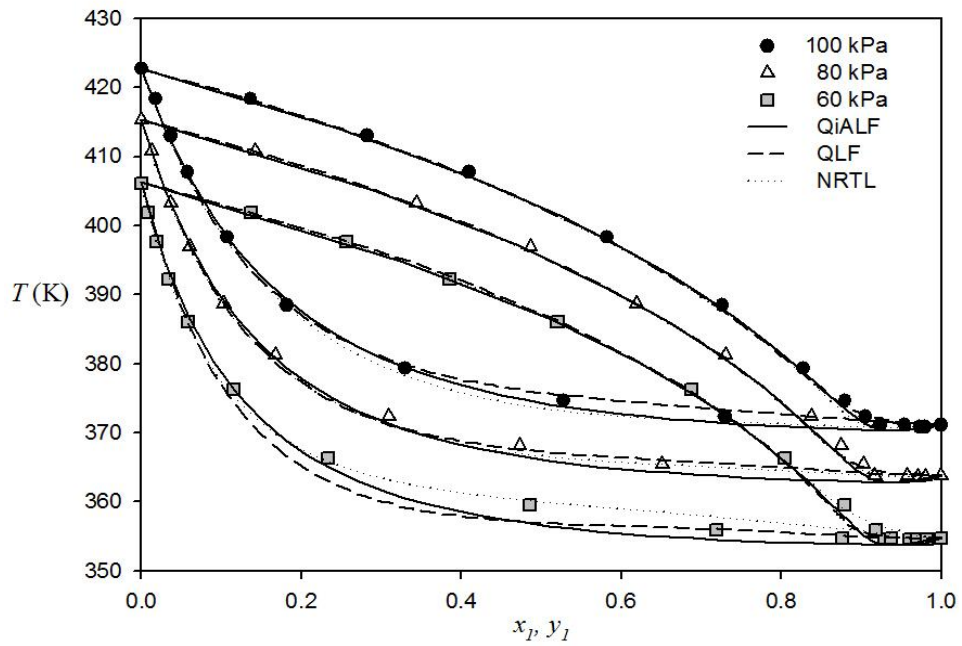


그림 3.1 n -Heptane + C_3E_1 (상) 그리고 n -Octane + C_3E_1 (하)에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램

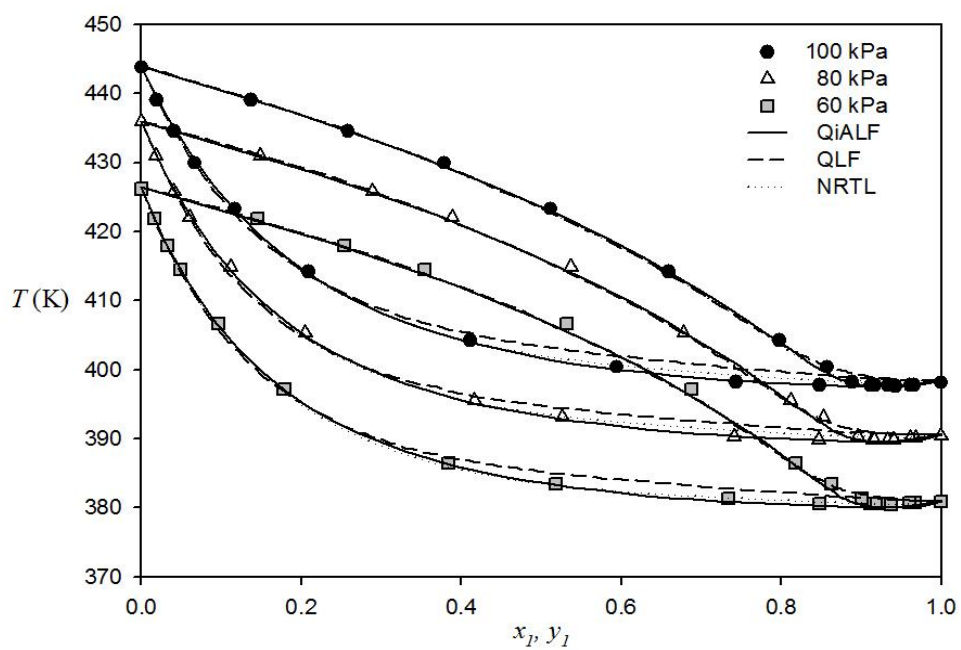


그림 3.2 n -Octane + C_4E_1 에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램

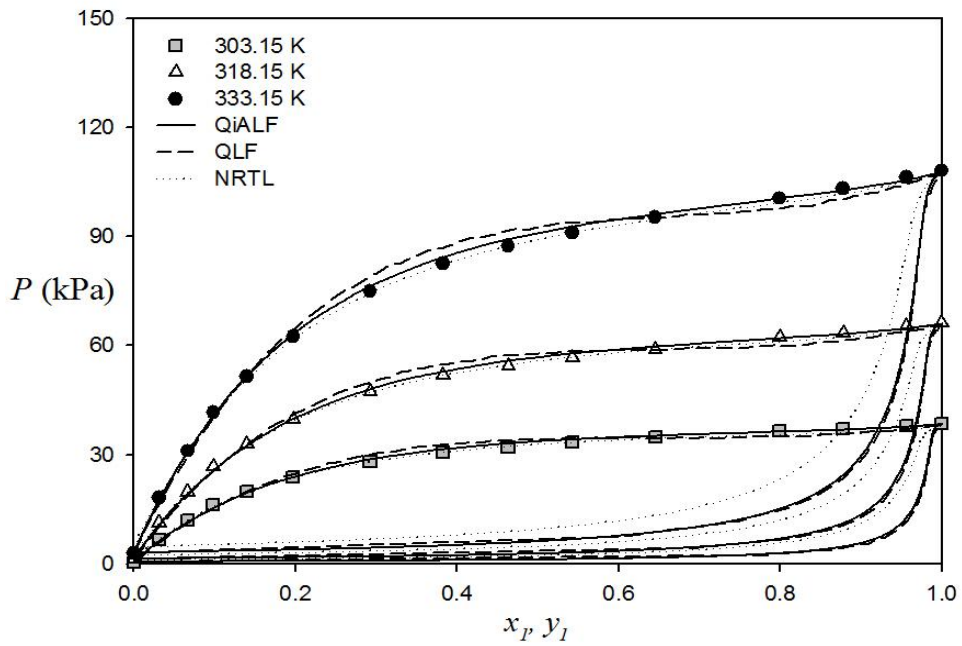
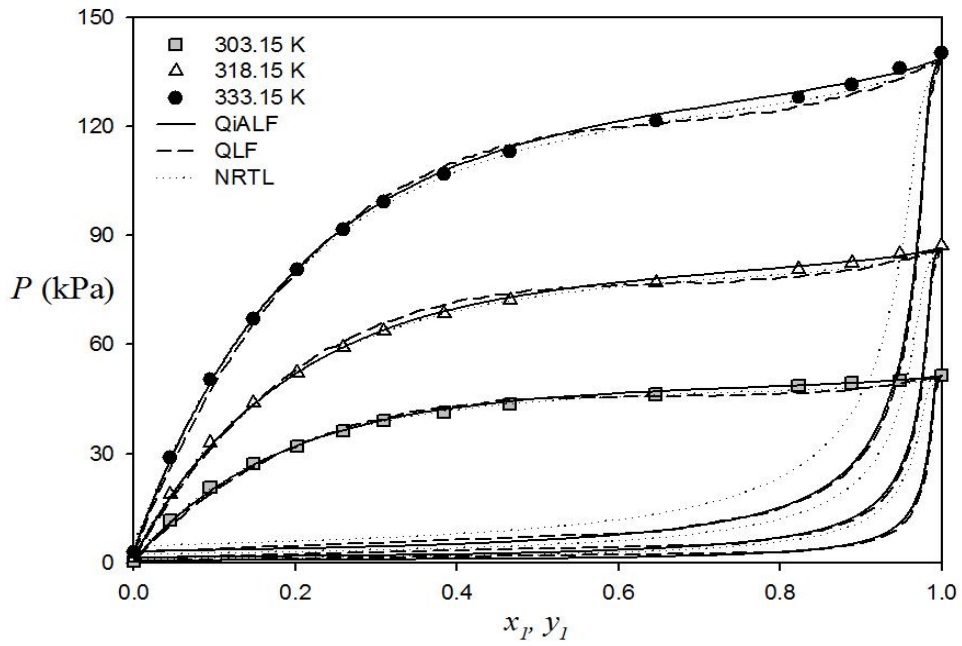


그림 3.3 2,2-Dimethylbutane + C₃E₁(상) 그리고 2,3-Dimethylbutane + C₃E₁(하)에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램

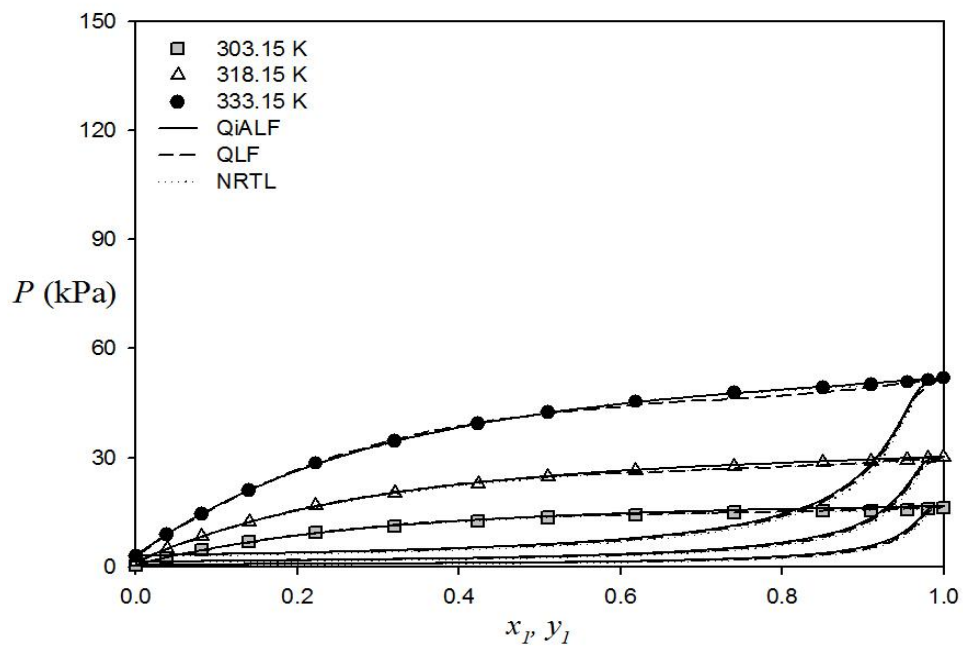
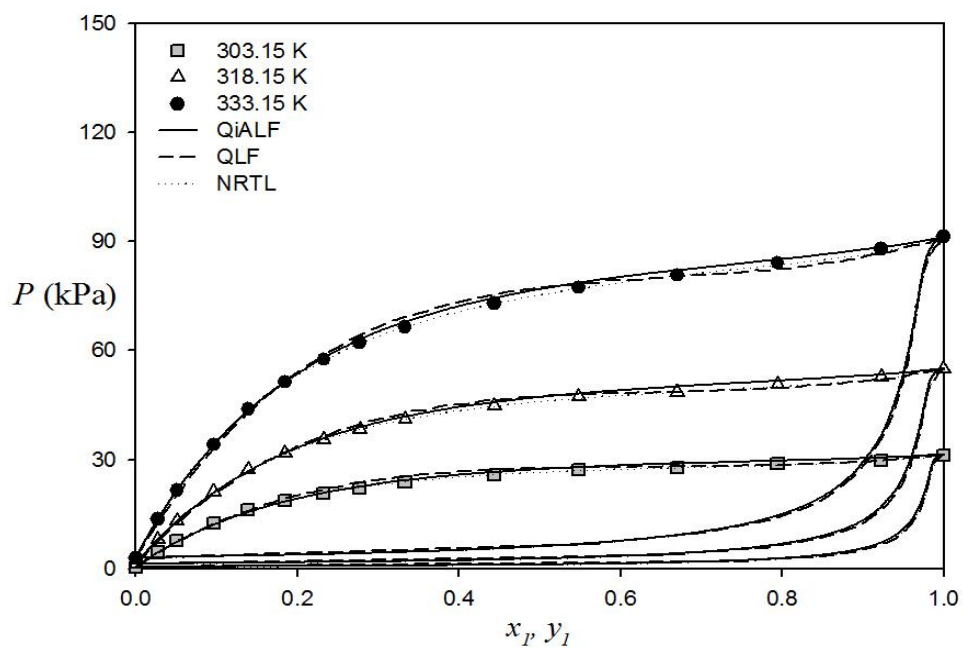


그림 3.4 3-Methylpentane + C₃E₁(상) 그리고 Cyclohexane + C₃E₁(하)에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램

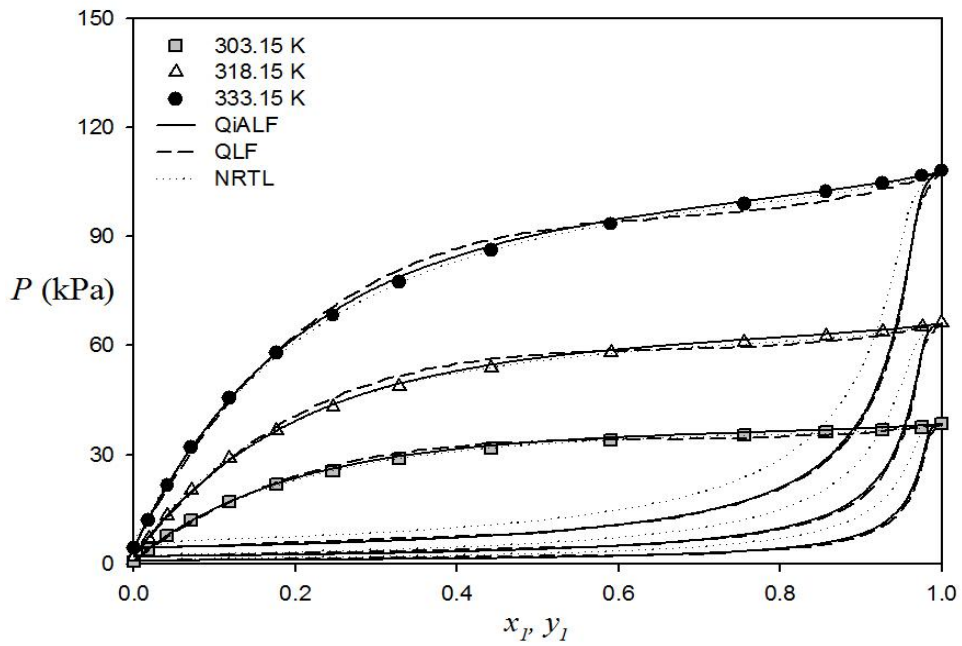
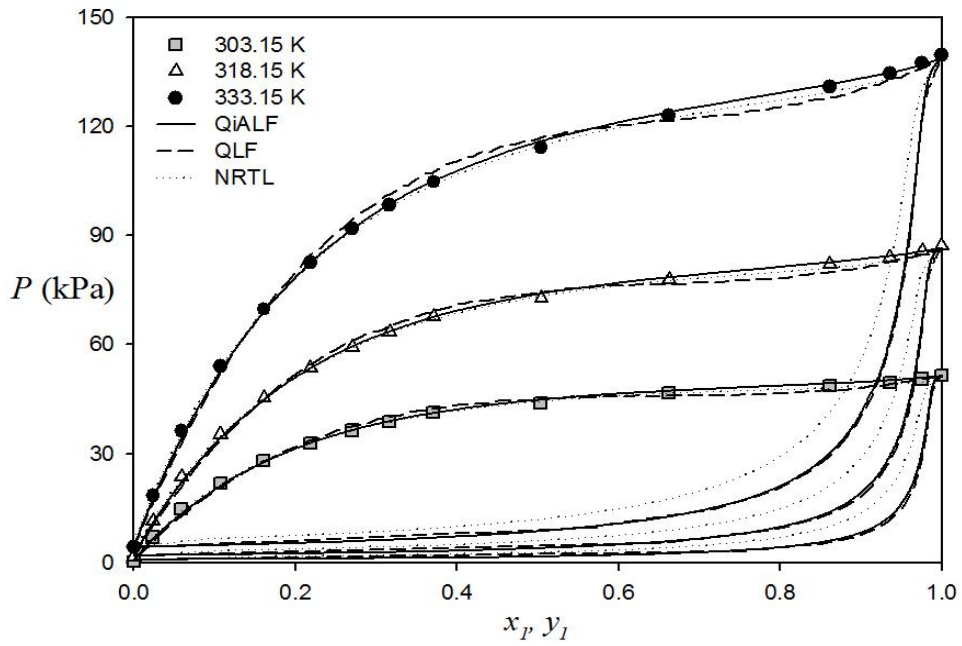


그림 3.5 2,2-Dimethylbutane + *iso*C₃E₁ (상) 그리고
2,3-Dimethylbutane + *iso*C₃E₁ (하)에 대한
QLF 모델의 상 평형 다이어그램

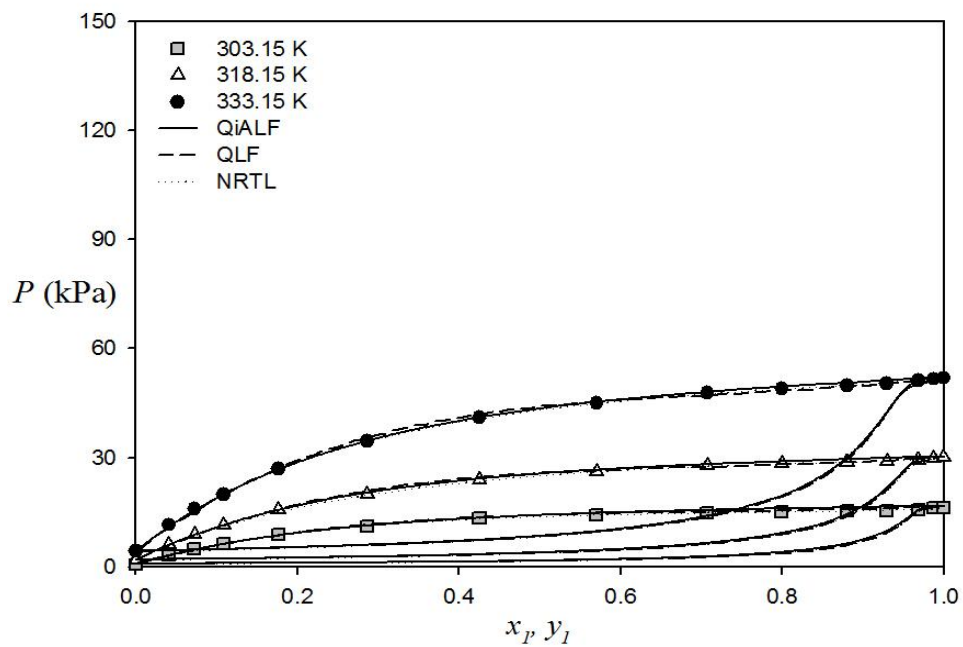
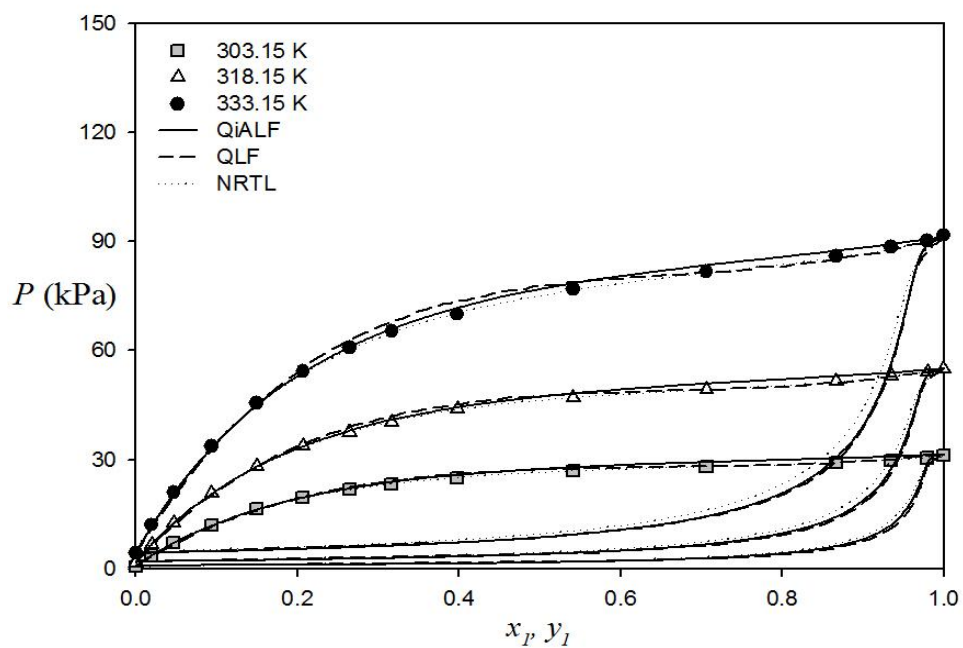


그림 3.6 β -Methylpentane + $isoC_3E_1$ (상) 그리고 Cyclohexane + $isoC_3E_1$ (하)에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램

3.2.3 알콕시에탄올+알코올 혼합물에 대한 결과

본 장의 알콕시에탄올+알코올 시스템에 대한 상 평형 비교는 3 차 상태방정식-NRTL 모델과 QLF 모델[44]이 사용 되었다. 현재의 QiALF 모델[45]은 상대물질을 inert 로 가정하여 유도되었기에, 알콕시에탄올+ 알코올 시스템에 대한 모든 수소결합을 포함하지는 못한다. 따라서 정확성이 떨어지므로, QiALF 모델은 비교에서 제외되었다. 단, 알콕시에탄올+메탄올 혼합물에 대해서는 다른 모델보다 비교적 나은 결과를 보여주었기에, 알콕시에탄올+메탄올 시스템에 한하여 QiALF 결과를 제공하였다. 각 모델에 대한 계산 결과를 (표 3.5)에 수록하였고, 이에 대한 상 평형 다이어그램을 (그림 3.7)부터 (그림 3.9)에서 확인할 수 있다.

QLF 모델은 회합성을 포함하지 않는다. 하지만, QLF 논문[44]에 따르면, 회합성이 고려되어있는 SAFT 모델보다 더 나은 성능을 제공함을 알 수 있다. 따라서, 강한 회합성 시스템에서 3 차 상태방정식-NRTL이 보여주는 부족함을 QLF를 이용하여 극복 하여도 무방하다.

(표 3.5)를 보면, QLF의 AADy 계산 결과는 NRTL 보다 좋지 않다. 하지만, AADT의 경우에는 더 좋은 값을 제공하고 있다. 그 결과, (그림 3.7)부터 (그림 3.9)에서 확인할 수 있듯이, QLF 모델은 전체적으로 NRTL 보다 뛰어난 상 평형 예측 결과를 제공한다.

알콕시에탄올+메탄올 시스템에 대해서는 QiALF 모델이 NRTL 또는 QLF 보다 더 나은 계산 결과를 보여준다. 하지만, 나머지 시스템에 대해서는 계산 결과가 좋지 않다. 이는 알코올의 사슬 길이에 따라 수소결합의 영향력이 다르게 나타나는 것으로 해석 할 수 있다. 실제로 (표 3.2)에서 확인할 수 있듯이, 메탄올에 대한 QLF의 파라미터 경향성은 조금 다른 것을 알 수 있다.

표 3.5 알콕시에탄올+알코올 시스템에 대한 모델 별 성능비교

System (kPa)	QLF			QiALF		
	k_{ij}	AADT (%)	AADy (%)	k_{ij}	AADT (%)	AADy (%)
Methanol (1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	0.01234	0.389	1.688	-0.05951	0.208	1.927
80	0.01230	0.342	1.506	-0.05840	0.279	1.586
60	0.01126	0.320	1.694	-0.06044	0.294	1.644
System (kPa)	QLF			SV-NRTL		
	k_{ij}	AADT (%)	AADy (%)	AADT (%)	AADy (%)	
Ethanol (1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	-0.01470	0.074	0.985	0.121	0.848	
80	-0.01223	0.053	1.021	0.063	0.882	
60	-0.01519	0.070	1.021	0.049	0.860	
1-Propanol(1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	-0.00960	0.026	1.183	0.333	0.350	
80	-0.00736	0.090	0.961	0.300	0.484	
60	-0.00785	0.094	0.752	0.187	0.673	
1-Butanol(1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	-0.00223	0.104	1.060	0.216	0.696	
80	-0.00391	0.063	1.133	0.295	0.387	
60	-0.00431	0.055	1.018	0.251	0.366	
2-Propanol(1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	-0.01200	0.118	1.926	0.254	1.669	
80	-0.00996	0.122	1.872	0.260	1.813	
60	-0.01004	0.103	2.143	0.299	1.767	
2-Butanol(1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	-0.00863	0.108	1.551	0.193	1.536	
80	-0.00802	0.096	1.691	0.178	1.660	
60	-0.00735	0.079	1.858	0.199	1.596	

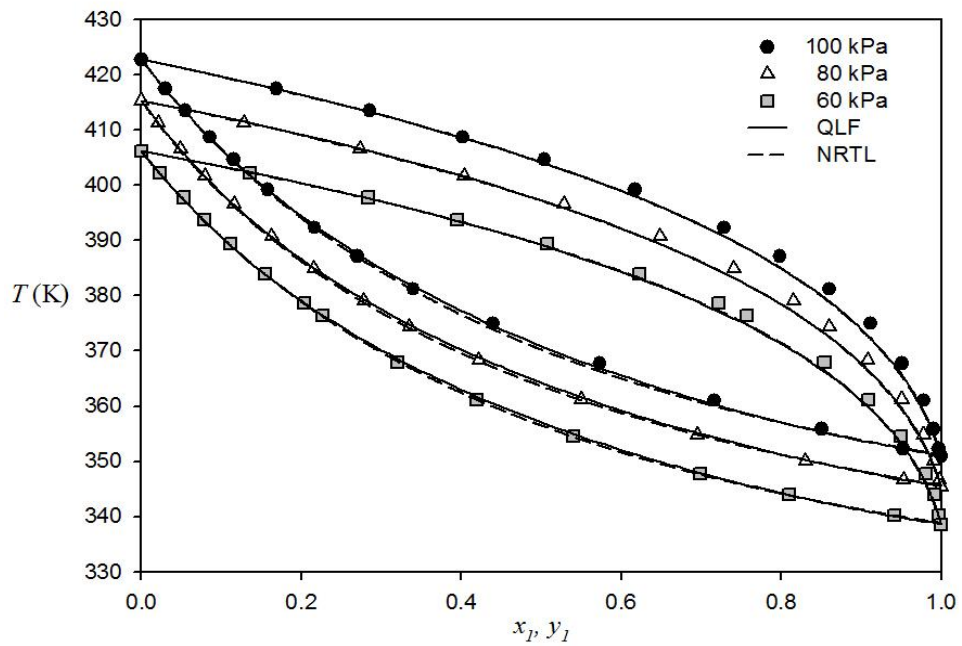
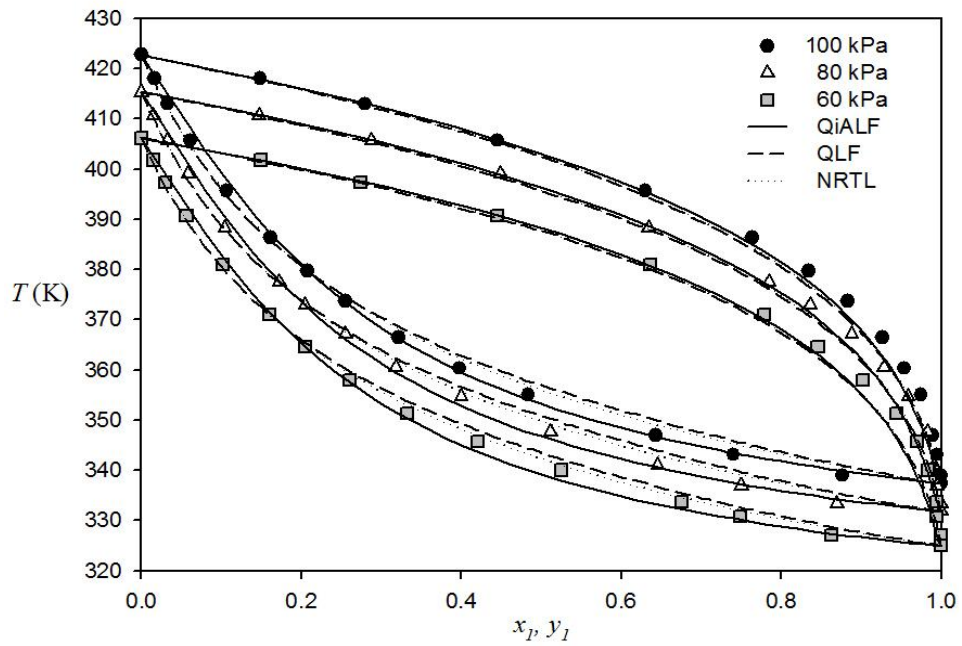


그림 3.7 Methanol + C₃E₁(상) 그리고 Ethanol + C₃E₁(하)에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램

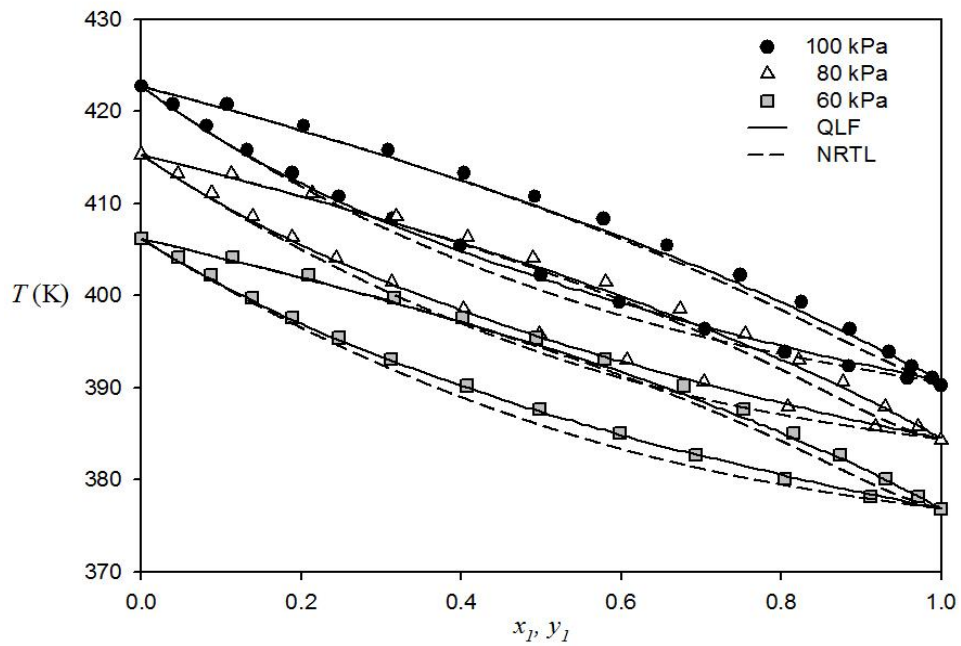
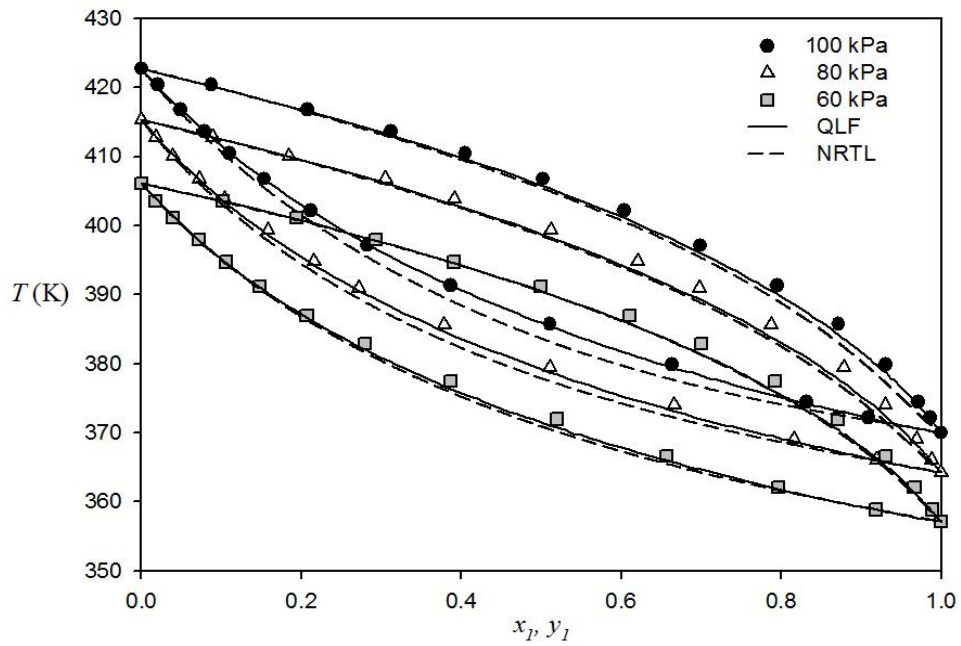


그림 3.8 *I*-Propanol + C₃E₁(상) 그리고 *I*-Butanol + C₃E₁(하)에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램

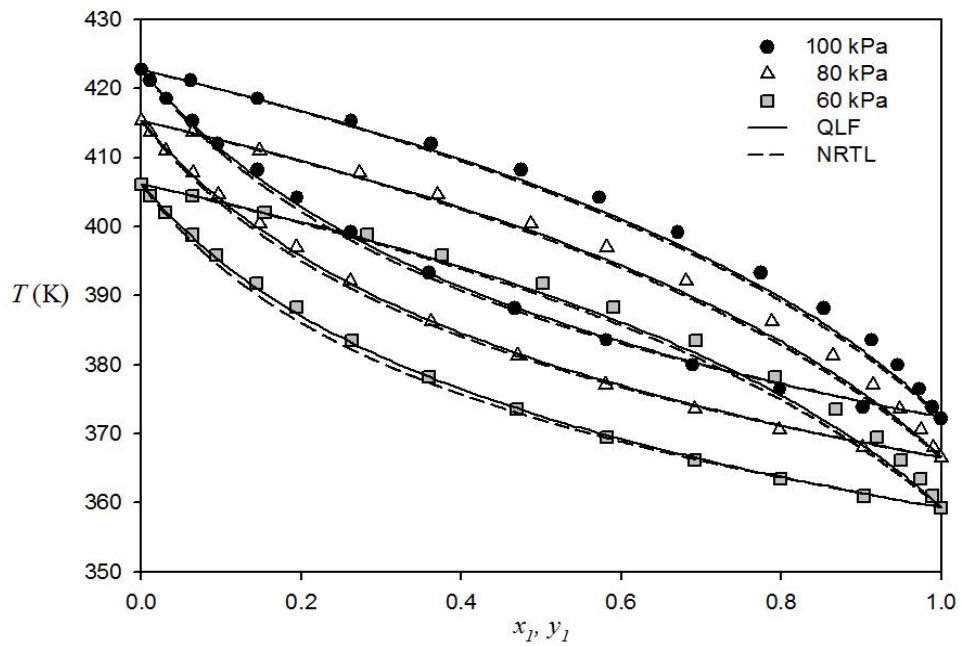
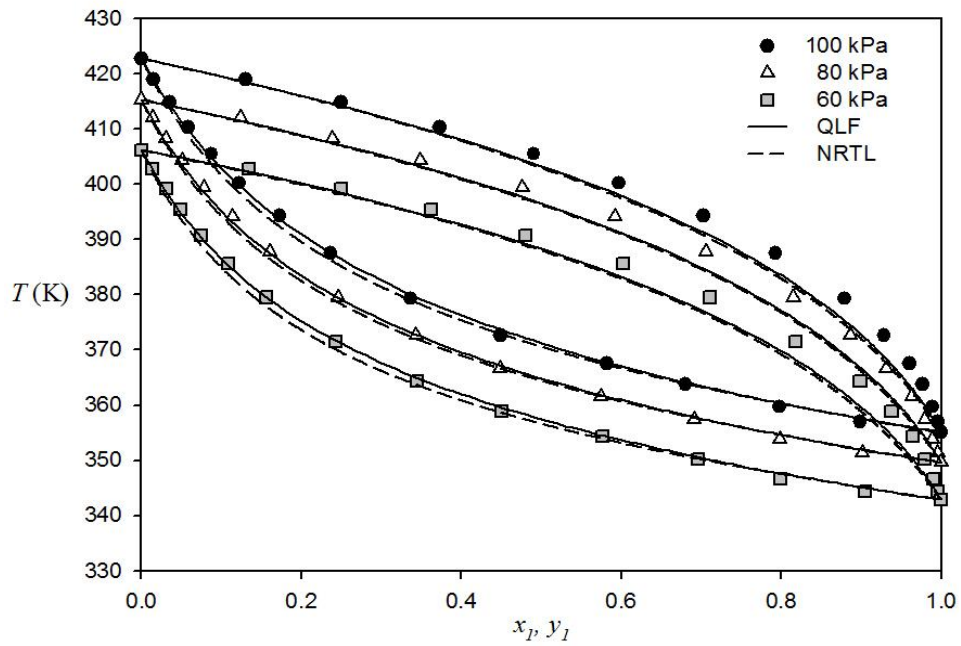


그림 3.9 2-Propanol + C₃E₁(상) 그리고 2-Butanol + C₃E₁(하)에 대한 QLF 모델의 상 평형 다이어그램

3.3 상태방정식의 개선

3.3.1 본 연구의 검토 및 유도

알콕시에탄올 혼합물에 대하여 QiALF 모델[45]은 QLF[44] 보다 나은 성능을 보여준다. 그 이유는 시스템에 존재할 수 있는 수소결합을 직접 고려 하였기 때문이다. 식 (3.46)에 그 방법을 나타내었다. 그 결과, N_B , N_{11} , N_{12} 에 대하여 식 (3.53), 식 (3.54) 그리고 식(3.55)를 유도할 수 있었다[101]. 이 중, 식 (3.53)을 다음과 같이 다시 살펴보자.

$$\frac{N_B(xN_1 - N_B)}{(xN_1 - N_B - N_{12})N_{10}x} = c \cdot \exp(-\beta A_B) \quad (3.64)$$

만약, 이상기체 상태를 가정하면, 식 (3.64)의 좌 항은 0 이 된다. 그러나, 퍼텐셜 에너지도 0 으로 접근하게 되어 $\beta A_B = 0$ 이 되므로 식 (3.64)의 우 항은 상수 c 가 남게 된다. 즉, Missopolinou 와 Panayiotou[101]에 의해 유도된 식은 이상기체 상태에서 좌 항과 우 항 사이의 이론적 불일치를 일으킨다.

이를 해결하기 위해 식 (3.46)을 살펴보자. 식 (3.46)에서 P_{intra} 는 식 (3.49)와 같이 $P_{intra} = c^{N_B}$ 로 정의 되었다[101]. 만약, P_{intra} 를 밀도 의존성 항으로 두면, P_{intra} 는 다음과 같이 다시 정의 될 수 있다.

$$P_{intra} = c^{N_B} \tilde{\rho}^M \quad (3.65)$$

이때, $\tilde{\rho}$ 는 식 (3.20)에서 정의된 환산 변수이다. 여기에 M 을 지수로 둔 것은, $\tilde{\rho}^M$ 에 따른 P_{intra} 값의 변화에 대응하기 위함이며, M 값의 결정은 다음 장에 소개 하였다.

이제, 식 (3.49)를 식 (3.65)로 대체하여, QiALF 에 대한 정준 분배함수(canonical partition function) 식 (3.46)을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\mathcal{Q}_A = \left(\frac{1}{N_r} \right)^{N_A} (c\tilde{\rho}^M)^{N_B} \frac{(N_1!)^2 \cdot x^{N_B} \cdot (xN_1 - N_B)!}{N_B! N_{11}! N_{12}! (N_1 - N_B - N_{11} - N_{12})! (N_1 - N_{11})! (xN_1 - N_B - N_{12})!} \times \exp(-\beta N_B A_B - \beta N_{11} A_{11} - \beta N_{12} A_{12}) \quad (3.66)$$

이 식을 정규화(nomalization) 하면 다음과 같다.

$$\mathcal{Q}_A^c = \frac{\mathcal{Q}_A}{\mathcal{Q}_A^0} = \left(\frac{1}{N_r} \right)^{N_A - N_A^0} (c\tilde{\rho}^M)^{N_B - N_{B0}} \cdot x^{N_B - N_{B0}} \frac{(xN_1 - N_B)! N_B^0! (N_1 - N_B^0 - N_{11}^0 - N_{12}^0)!}{(xN_1 - N_B^0)! N_B! (N_1 - N_B - N_{11} - N_{12})!} \times \frac{N_{11}^0! N_{12}^0! (N_1 - N_{11}^0)! (xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0)!}{N_{11}! N_{12}! (N_1 - N_{11})! (xN_1 - N_B - N_{12})!} \exp(-\beta N_B A_B - \beta N_{11} A_{11} - \beta N_{12} A_{12}) \quad (3.67)$$

이제, 식 (3.67)을 Stirling 근사($\ln \alpha! = \alpha \ln \alpha - \alpha$)를 이용하여 헬름홀츠 에너지 항으로 나타내면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \beta A_A^c = -\ln \mathcal{Q}_A^c &= (N_A - N_A^0) \ln N_r - (N_B - N_B^0) \ln(c\tilde{\rho}^M x) \\ &\quad - \left[(xN_1 - N_B) \ln(xN_1 - N_B) - (xN_1 - N_B^0) \ln(xN_1 - N_B^0) + (xN_1 - N_B^0) \right] \\ &\quad - \left[(N_B^0 \ln N_B^0 - N_B^0) + (N_{10}^0 \ln N_{10}^0 - N_{10}^0) + (N_{11}^0 \ln N_{11}^0 - N_{11}^0) + (N_{12}^0 \ln N_{12}^0 - N_{12}^0) \right. \\ &\quad \left. + (N_1 - N_{11}^0) \ln(N_1 - N_{11}^0) - (N_1 - N_{11}^0) \right. \\ &\quad \left. + (xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0) \ln(xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0) - (xN_1 - N_B^0 - N_{12}^0) \right] \\ &\quad + \left[(N_B \ln N_B - N_B) + (N_{10} \ln N_{10} - N_{10}) + (N_{11} \ln N_{11} - N_{11}) + (N_{12} \ln N_{12} - N_{12}) \right. \\ &\quad \left. + (N_1 - N_{11}) \ln(N_1 - N_{11}) - (N_1 - N_{11}) \right. \\ &\quad \left. + (xN_1 - N_B - N_{12}) \ln(xN_1 - N_B - N_{12}) - (xN_1 - N_B - N_{12}) \right] \end{aligned} \quad (3.68)$$

그리고, 식 (3.52)와 동일한 방법으로 식 (3.68)을 N_B , N_{11} , N_{12} 에 대하여 각각 미분하면 다음의 세 가지 식을 다시 얻게 된다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \beta A_A^c}{\partial N_B} = 0 &\rightarrow \frac{N_B (xN_1 - N_B)}{(xN_1 - N_B - N_{12}) N_{10} x} = c\tilde{\rho}^M \cdot \exp(-\beta A_B) = K_B \\ \text{or } N_B (xN_1 - N_B) &= (xN_1 - N_B - N_{12}) N_{10} x \cdot c\tilde{\rho}^M \cdot \exp(-\beta A_B) \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$\frac{\partial \beta A_A^c}{\partial N_{11}} = 0 \rightarrow \frac{N_{11}}{(N_1 - N_{11}) N_{10}} = \left(\frac{1}{N_r} \right) \cdot \exp(-\beta A_{11}) = \frac{K_{11}}{N} \quad (3.70)$$

$$\text{or } N_{11}N_r = (N_1 - N_{11})N_{10} \cdot \exp(-\beta A_{11})$$

$$\frac{\partial \beta A_A^c}{\partial N_{12}} = 0 \rightarrow \frac{N_{12}}{(xN_1 - N_B - N_{12})N_{10}} = \left(\frac{1}{N_r} \right) \cdot \exp(-\beta A_{12}) = \frac{K_{12}}{N} \quad (3.71)$$

$$\text{or } N_{12}N_r = (xN_1 - N_B - N_{12})N_{10} \cdot \exp(-\beta A_{12})$$

새로 유도한 식 (3.69), (3.70), (3.71)을 식 (3.53), (3.54), (3.55)와 비교하면, 식 (3.53)만이 식 (3.69)로 변하였음을 알 수 있다. 따라서, N_B , N_{11} , N_{12} 는 다음과 같이 구해진다.

$$N_{12} = \frac{K_{12}}{K_B N x} N_B (xN_1 - N_B) \quad (3.72)$$

$$N_{11} = \frac{K_{11}}{K_B N x + N_B (K_{11} - K_{12})} N_B N_1 \quad (3.73)$$

$$N_B = \left(xK_B - \frac{K_{12}N_B}{N} \right) \left[N_1 - N_B - \frac{K_{12}N_B}{xK_B} \cdot \frac{(xN_1 - N_B)}{N} - \frac{N_1 K_{11} N_B}{K_B N x + N_B (K_{11} - K_{12})} \right] \quad (3.74)$$

식 (3.56), (3.57), (3.58)과 비교하면, 결국 N_B , N_{11} , N_{12} 는 동일한 값을 갖게 되고, P_{intra} 에 밀도 항을 적용하여 발생하는 유일한 차이는 다음과 같다.

$$K_B^{Original} = c \cdot \exp(-\beta A_B) \quad K_B^{New} = c \tilde{\rho}^M \cdot \exp(-\beta A_B) \quad (3.75)$$

따라서 개선된 QiALF 모델(이하 편의상 QiALF D)의 푸개시티 역시 식 (3.63)과 같고, 곧바로 상 평형 계산에 적용이 가능하다.

3.3.2 M의 최적화

식 (3.65)와 같이 밀도 항을 적용시키면, regression 과정에서 상수 c 를 비롯한 나머지 변수들의 값이 변화하게 된다. 그리고 이는 상 평형 계산 결과에 영향을 주게 된다. 그러나 값의 변화를 최소화 하기 위하여 M 을 0 으로 접근 시키면, P_{intra} 는 본래의 식 (3.49)와 같게 되어 밀도 의존 항을 적용 시킨 의미가 퇴색되게 된다. 따라서, 본 연구에서는 M 을 0.1~1.0 까지 변화시켜 가며, 각 경우에 따른 AADP 와 AADp 가 어떻게 변화할 지를 비교해 보았다. 그 결과를 (표 3.6)과 (그림 3.10)에 나타내었다.

예상과는 달리 M 이 0.1~1.0 중에서 어느 값을 갖더라도 AADP 와 AADp 결과에 미치는 영향은 크지 않았다. 또한, M 값에 따른 QiALF 파라미터도 대동소이한 결과를 보여주었다. 결론적으로, 밀도 항에 M 승을 둘 필요가 없다고 판단하였기에, M=1 로 두고, 밀도의 환산 변수 본연의 값을 적용하기로 하였다.

표 3.6 M 에 따른 알콕시에탄올의 QiALF 파라미터 변화

M	ν_1^*	r_1	ϵ_{11}	c	AADP (%)	AAD ρ (%)
2-Methoxyethanol, C ₁ E ₁						
1.0	18.376	4.287	153.714	0.0727	0.125	0.840
0.9	18.457	4.270	153.979	0.0724	0.183	0.841
0.8	18.421	4.272	153.974	0.0716	0.153	0.854
0.7	18.432	4.276	153.945	0.0717	0.147	0.841
0.6	18.464	4.268	153.970	0.0696	0.122	0.841
0.5	18.474	4.274	153.969	0.0714	0.150	0.847
0.4	18.408	4.288	153.928	0.0726	0.148	0.842
0.3	18.499	4.264	154.300	0.0715	0.168	0.855
0.2	18.579	4.246	154.531	0.0699	0.176	0.856
0.1	18.541	4.261	154.343	0.0710	0.181	0.858
0.0	18.426	4.278	154.117	0.0697	0.168	0.845
2-Ethoxyethanol, C ₂ E ₁						
1.0	18.500	5.196	145.528	0.0807	0.175	0.686
0.9	18.416	5.218	145.476	0.0833	0.198	0.688
0.8	18.463	5.208	145.705	0.0849	0.200	0.698
0.7	18.508	5.191	146.007	0.0848	0.191	0.719
0.6	18.447	5.211	145.726	0.0836	0.156	0.701
0.5	18.467	5.208	145.863	0.0845	0.184	0.703
0.4	18.415	5.220	145.710	0.0833	0.147	0.700
0.3	18.437	5.220	145.721	0.0830	0.145	0.701
0.2	18.435	5.217	145.885	0.0839	0.166	0.707
0.1	18.588	5.179	146.467	0.0859	0.191	0.722
0.0	18.446	5.215	145.894	0.0820	0.142	0.705
2-Isopropoxyethanol, <i>iso</i> C ₃ E ₁						
1.0	19.875	5.662	142.501	0.1036	0.158	0.330
0.9	19.789	5.687	142.323	0.1042	0.115	0.330
0.8	19.845	5.670	142.491	0.1028	0.128	0.329
0.7	19.924	5.653	142.765	0.1040	0.195	0.342

0.6	19.924	5.651	142.802	0.1035	0.193	0.336
0.5	19.840	5.671	142.630	0.1022	0.135	0.333
0.4	19.998	5.640	143.036	0.1043	0.147	0.354
0.3	19.962	5.644	143.018	0.1027	0.158	0.343
0.2	19.889	5.662	142.837	0.1017	0.145	0.337
0.1	19.794	5.687	142.627	0.1008	0.107	0.330
0.0	19.800	5.687	142.657	0.1008	0.108	0.330
2-Propoxyethanol, C ₃ E ₁						
1.0	19.564	5.817	145.904	0.1087	0.284	0.475
0.9	19.746	5.773	146.389	0.1090	0.311	0.482
0.8	19.514	5.835	145.893	0.1107	0.282	0.470
0.7	19.595	5.815	146.077	0.1099	0.283	0.475
0.6	19.569	5.823	146.068	0.1100	0.266	0.475
0.5	19.593	5.824	146.068	0.1095	0.259	0.493
0.4	19.589	5.815	146.218	0.1081	0.280	0.478
0.3	19.557	5.825	146.200	0.1086	0.274	0.478
0.2	19.558	5.826	146.200	0.1079	0.263	0.476
0.1	19.497	5.844	146.019	0.1070	0.262	0.471
0.0	19.589	5.818	146.346	0.1071	0.256	0.482
2-Butoxyethanol, C ₄ E ₁						
1.0	21.031	6.337	149.884	0.1190	0.266	0.582
0.9	21.045	6.327	150.032	0.1190	0.290	0.589
0.8	21.058	6.329	150.013	0.1168	0.267	0.582
0.7	21.042	6.334	150.008	0.1166	0.258	0.582
0.6	21.303	6.262	150.597	0.1127	0.299	0.602
0.5	21.330	6.257	150.807	0.1164	0.305	0.615
0.4	21.316	6.264	150.802	0.1174	0.302	0.612
0.3	21.250	6.281	150.582	0.1143	0.295	0.597
0.2	21.194	6.292	150.581	0.1156	0.295	0.603
0.1	21.102	6.323	150.341	0.1162	0.273	0.598
0.0	21.068	6.331	150.338	0.1168	0.271	0.596

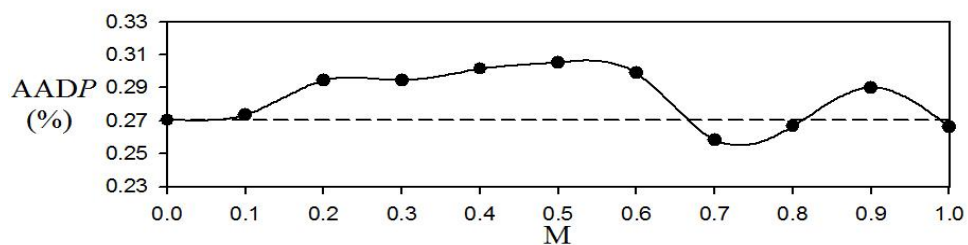
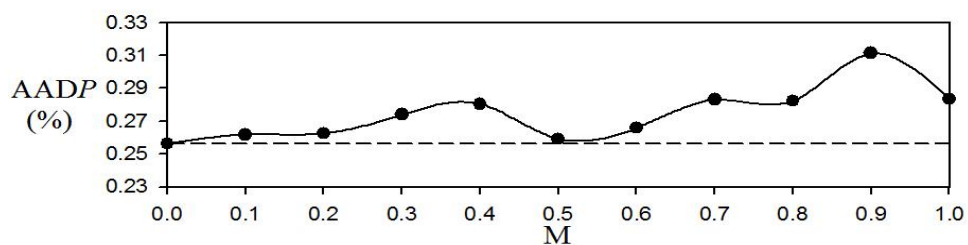
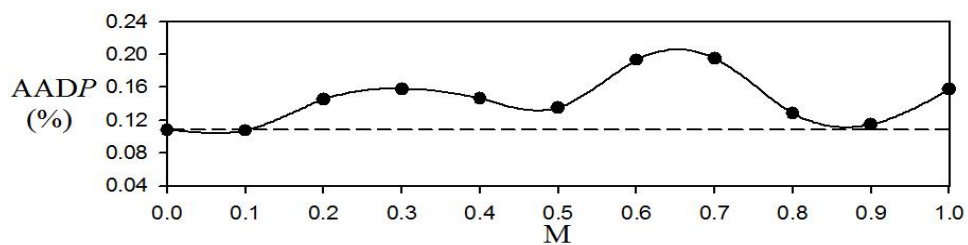
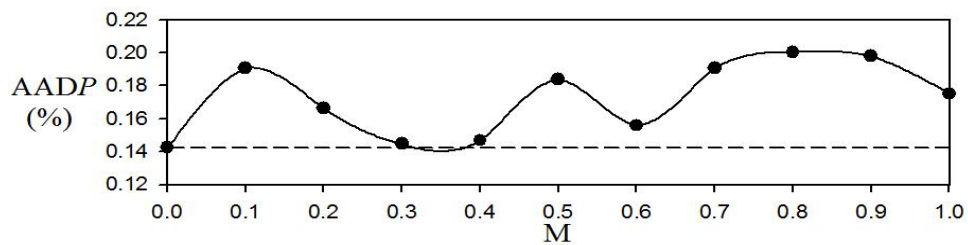
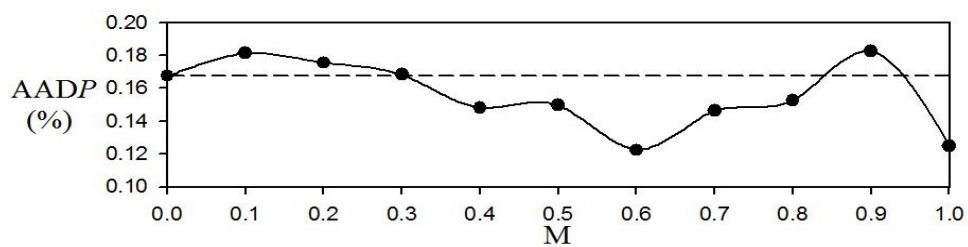


그림 3.10 M 에 따른 알콕시에탄올의 AADP 변화
(위에서부터 C_1E_1 , C_2E_1 , $isoC_3E_1$, C_3E_1 , C_4E_1)

3.3.3 선행 연구와 본 연구의 결과 비교 및 고찰

이제 $P_{intra} = c^{N_B} \tilde{\rho}$ 로 수정된 QiALF(이하 편의상 QiALF D)의 상 평형 계산 결과를 기존의 QiALF 모델과 비교 분석 하기로 한다.

계산 결과를 말하기에 앞서, $\tilde{\rho}$ 는 식 (3.49)에서 볼 수 있듯이, 기존의 정준 분배함수(canonical partition function)에서 P_{inter} 에만 적용되었지만, QiALF D에서는 P_{inter} 와 P_{intra} 에 모두 도입되었다. 상태 방정식에서 계산된 $\tilde{\rho}$ 에 대한 값은 (표 3.7)에 수록하였다. 알콕시에탄올을 대표하여 C_3E_1 에 대해서만 값을 첨부하였고, 비교를 위하여 ρ 에 대한 계산 값도 제공 하였다.

QiALF D의 계산 성능에 대해서는 QiALF의 상 평형 계산 결과와 함께 (표 3.8)에 그 결과를 제공하였다. 그리고 이에 대한 상 평형 다이어그램을 (그림 3.11)부터 (그림 3.16)에 첨부 하였다.

(표 3.8)의 AADT와 AADy를 보면, 두 모델 간의 성능은 어느 것이 좋다고 말하기 어려울 정도로 비슷한 정도를 보이고 있다. 상 평형 다이어그램을 보면 그 경향이 더 뚜렷하다. 마치 하나의 모델로 계산된 것처럼 두 모델의 계산 성능 차이는 미미한 것을 알 수 있다.

결론적으로 QiALF D는 기존의 QiALF와 성능 상의 우열을 가릴 수는 없다. 하지만, 기존의 QiALF가 이미 상당한 성능을 보여주고 있으므로 QiALF D 또한 성능을 논할 필요는 없어 보인다. 오히려, 기존의 정준 분배함수가 지니고 있는 이론적 오류(ideal gas limit 불만족)를 해결했다는 점에서 QiALF D의 의의를 찾을 수 있다. 따라서, 오류를 해결한 결과가 기존의 QiALF와 동일한 성능을 제공한다면, QiALF는 QiALF D로 대체되는 것이 타당하다.

표 3.7 QIALF 계산에 사용 된 C_3E_1 의 $\tilde{\rho}$ 에 대한 계산 결과

$T(K)$	$P(kPa)$	ρ^a (g/cm ³)	ρ^b (g/cm ³)	$\tilde{\rho}$
360	10.57	0.853	0.841	0.919
368	14.87	0.846	0.836	0.914
376	20.52	0.838	0.830	0.908
384	27.85	0.831	0.825	0.902
392	37.22	0.823	0.819	0.895
400	49.03	0.815	0.813	0.889
403	54.17	0.812	0.810	0.886
406	59.75	0.809	0.808	0.883
409	65.78	0.806	0.805	0.881
412	72.30	0.803	0.803	0.878
415	79.32	0.800	0.800	0.875
418	86.89	0.797	0.798	0.872
421	95.03	0.794	0.795	0.870
424	103.77	0.791	0.793	0.867
427	113.14	0.787	0.790	0.864
430	123.18	0.784	0.787	0.861
435	141.47	0.779	0.782	0.856
440	161.86	0.773	0.778	0.850
445	184.51	0.768	0.773	0.845
450	209.58	0.762	0.768	0.839

^a from DIPPR 801 Database [55]

^b from EoS Calculation

표 3.8 QIALF 와 QIALF D 의 상 평형 계산 성능 비교

System	QIALF			QIALF D		
(kPa)	k_{ij}	AADT (%)	AADy (%)	k_{ij}	AADT (%)	AADy (%)
<i>n</i> -Heptane(1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	-0.00409	0.153	1.140	-0.00289	0.167	1.059
80	0.00246	0.168	0.915	0.00389	0.190	0.804
60	0.00547	0.251	1.364	0.00614	0.253	1.367
<i>n</i> -Octane(1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	0.02568	0.064	1.834	0.02523	0.075	1.581
80	0.02302	0.063	1.660	0.02280	0.059	1.464
60	0.02034	0.069	1.627	0.02038	0.079	1.483
<i>n</i> -Octane(1) + C ₄ E ₁ (2)						
100	-0.01100	0.058	0.883	-0.01056	0.067	0.834
80	-0.00699	0.072	0.951	-0.00672	0.082	0.918
60	-0.00722	0.066	0.848	-0.00741	0.070	0.872
Methanol(1) + C ₃ E ₁ (2)						
100	-0.05951	0.208	1.927	-0.05917	0.219	1.805
80	-0.05840	0.279	1.586	-0.05780	0.290	1.438
60	-0.06044	0.294	1.644	-0.05930	0.307	1.428
System	QIALF			QIALF D		
(K)	k_{ij}	AADP(%)		k_{ij}	AADP(%)	
<i>2,2</i> -Dimethylbutane(1) + C ₃ E ₁ (2)						
303.15	0.01199	0.996		0.01162	1.207	
318.15	0.01178	0.914		0.01242	0.954	
333.15	0.01179	0.759		0.01148	0.838	

<hr/>				
<i>2,3</i> -Dimethylbutane(1) + C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.01370	1.659	0.01517	1.767
318.15	0.01403	1.400	0.01403	1.390
333.15	0.01452	1.151	0.01375	1.176
<i>3</i> -Methylpentane(1) + C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.01119	2.074	0.01155	2.172
318.15	0.01231	1.283	0.01266	1.454
333.15	0.01289	1.023	0.01300	0.969
Cyclohexane(1) + C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.00920	2.655	0.00900	2.867
318.15	0.01010	1.307	0.00969	1.233
333.15	0.01085	0.648	0.01058	0.808
<i>2,2</i> -Dimethylbutane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.01262	1.014	0.01283	0.913
318.15	0.01228	0.732	0.01238	0.759
333.15	0.01152	0.617	0.01150	0.618
<i>2,3</i> -Dimethylbutane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.01410	1.509	0.01384	1.201
318.15	0.01404	1.128	0.01440	1.090
333.15	0.01398	0.748	0.01272	0.702
<i>3</i> -Methylpentane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.01236	1.779	0.01140	1.592
318.15	0.01315	1.229	0.01195	1.351
333.15	0.01266	1.199	0.01259	1.065
Cyclohexane(1) + <i>iso</i> C ₃ E ₁ (2)				
303.15	0.01446	3.180	0.01423	3.280
318.15	0.01521	1.478	0.01468	1.421
333.15	0.01593	0.858	0.01568	0.879
<hr/>				

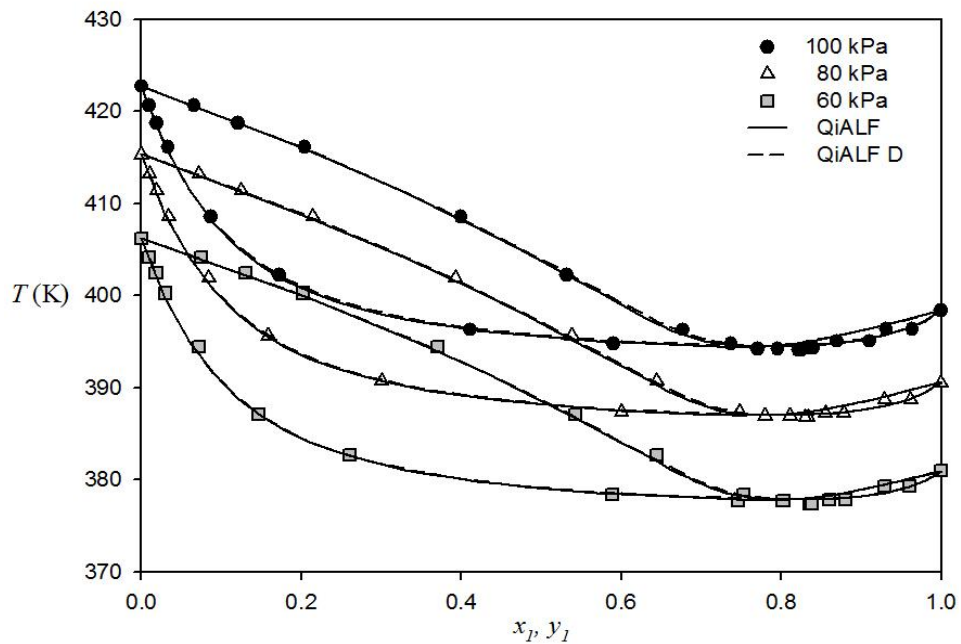
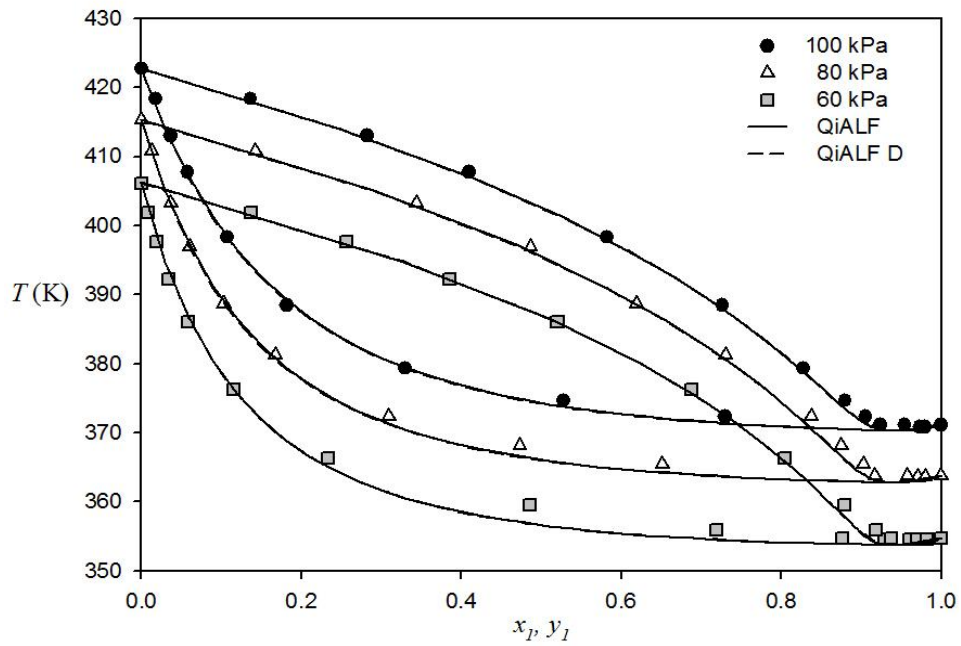


그림 3.11 n -Heptane + C_3E_1 (상) 그리고 n -Octane + C_3E_1 (하)에 대한 QiALF D 모델의 상 평형 다이어그램

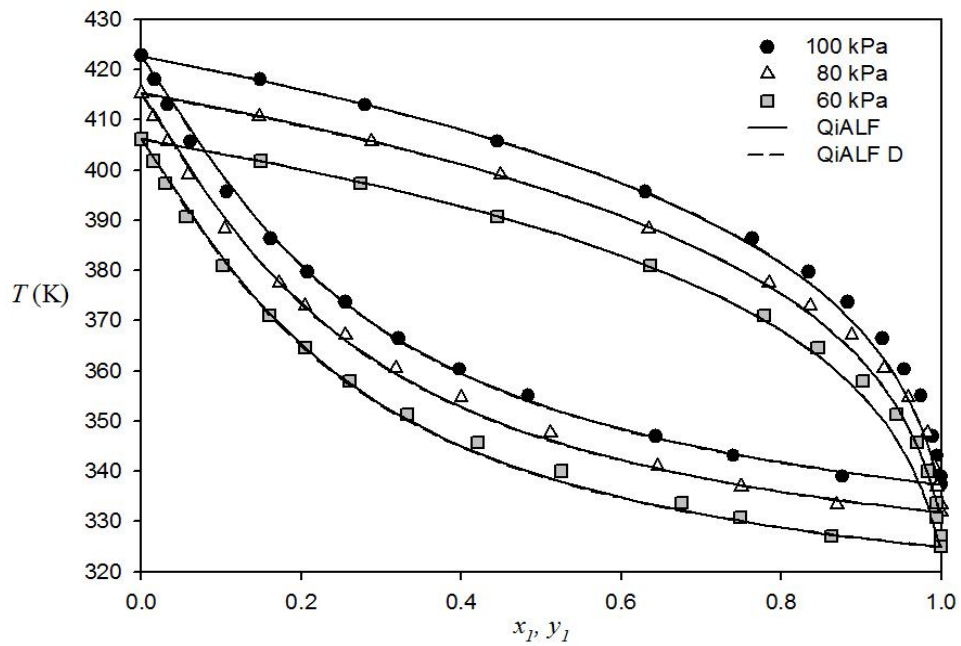
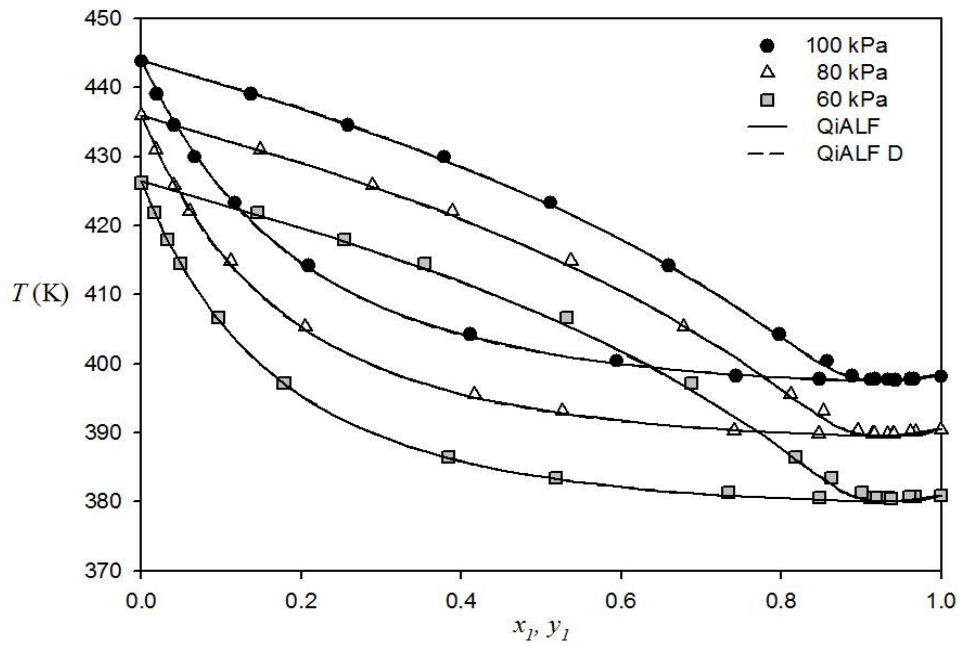


그림 3.12 $n\text{-Octane} + \text{C}_4\text{E}_1$ (상) 그리고 $\text{Methanol} + \text{C}_3\text{E}_1$ (하)에 대한 QIALF D 모델의 상 평형 다이어그램

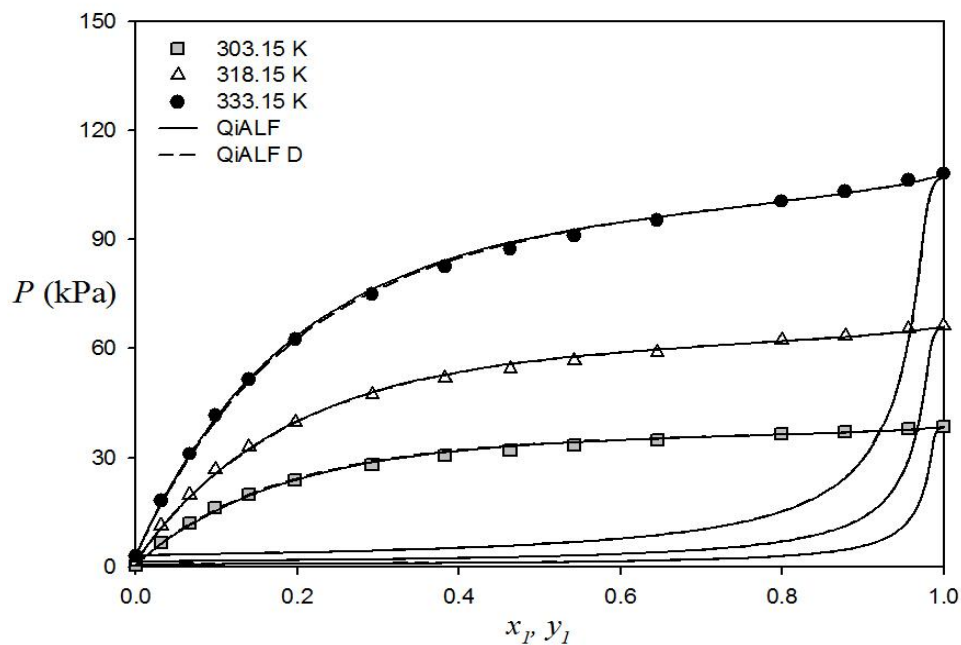
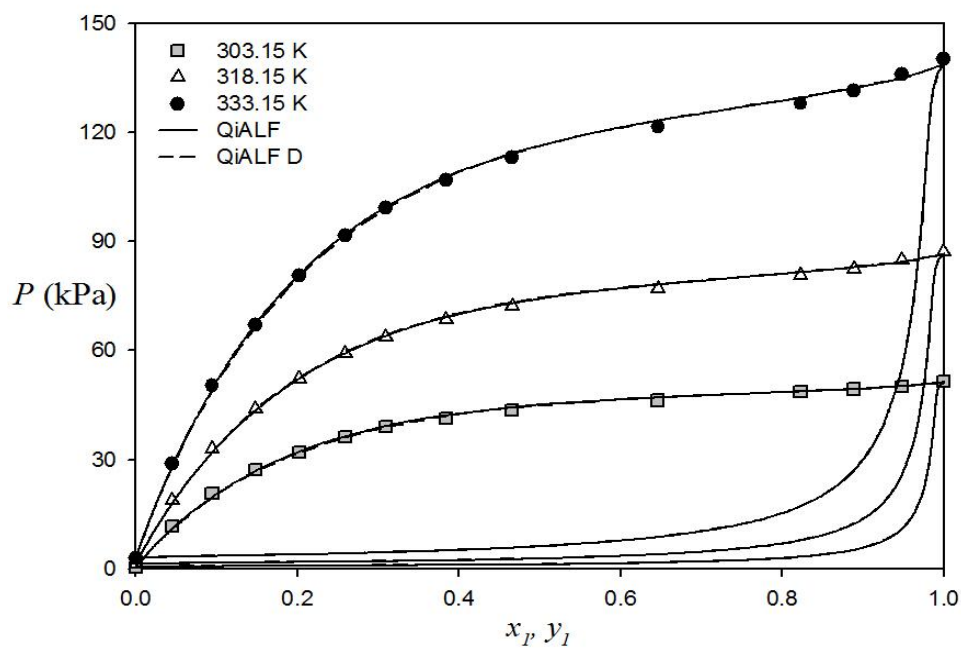


그림 3.13 2,2-Dimethylbutane + C₃E₁ (상) 그리고
2,3-Dimethylbutane + C₃E₁ (하)에 대한
QIALF D 모델의 상 평형 다이어그램

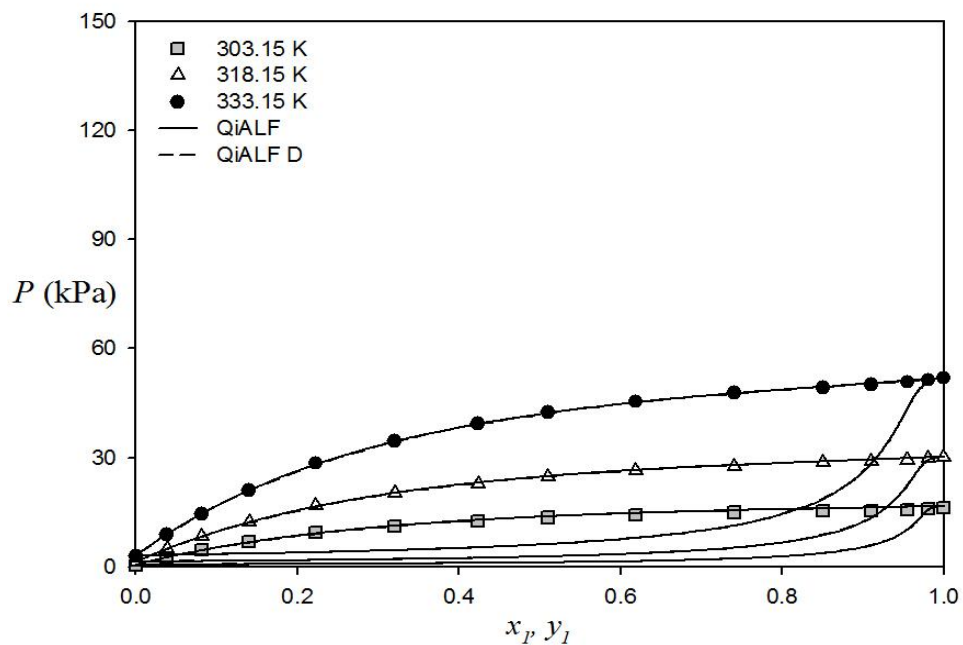
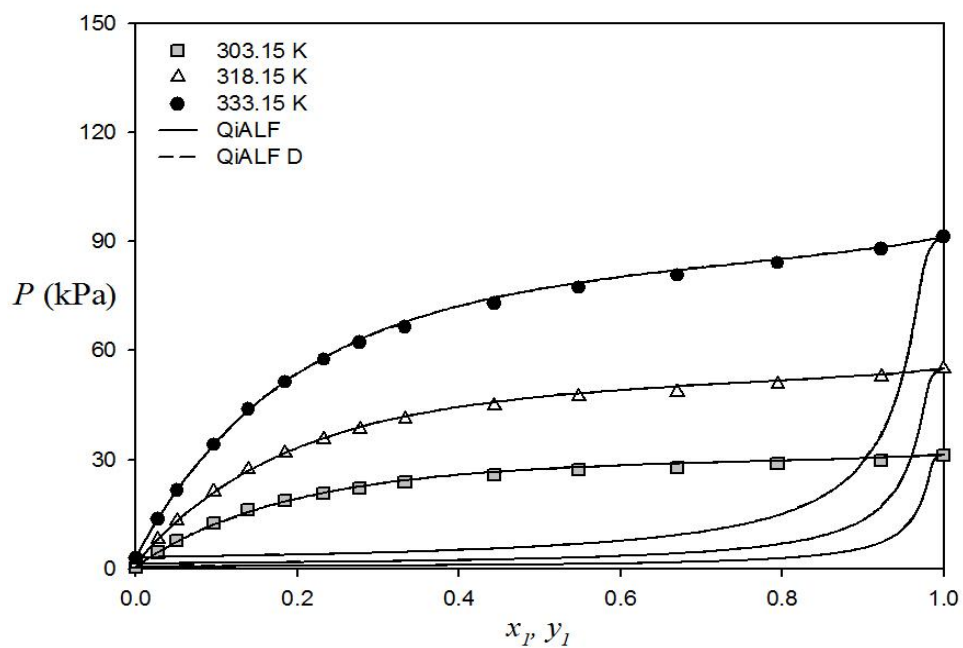


그림 3.14 β -Methylpentane + C_3E_1 (상) 그리고 Cyclohexane + C_3E_1 (하)에 대한 QIALF D 모델의 상 평형 다이어그램

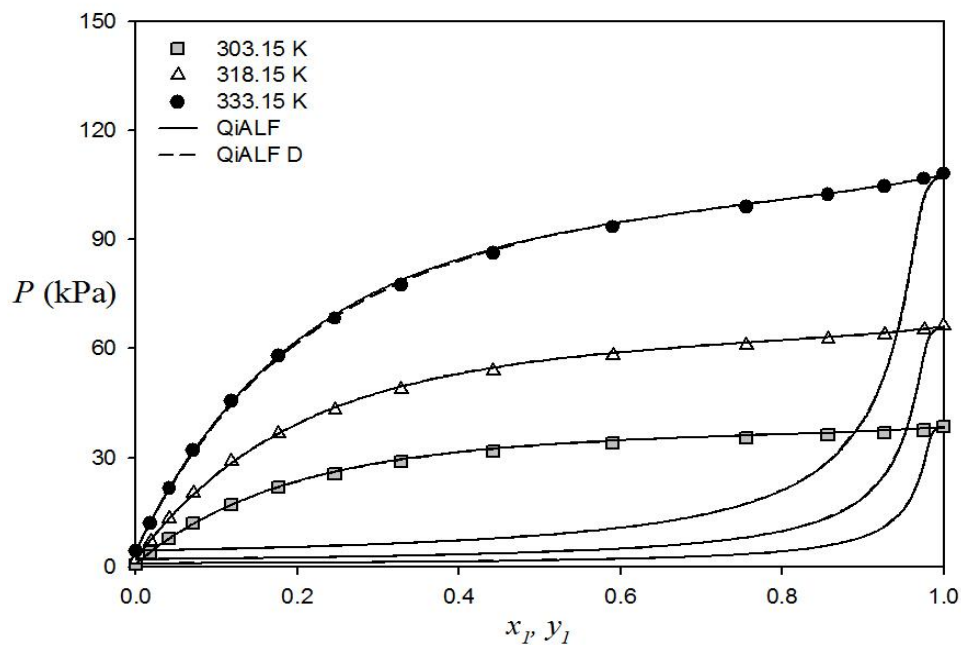
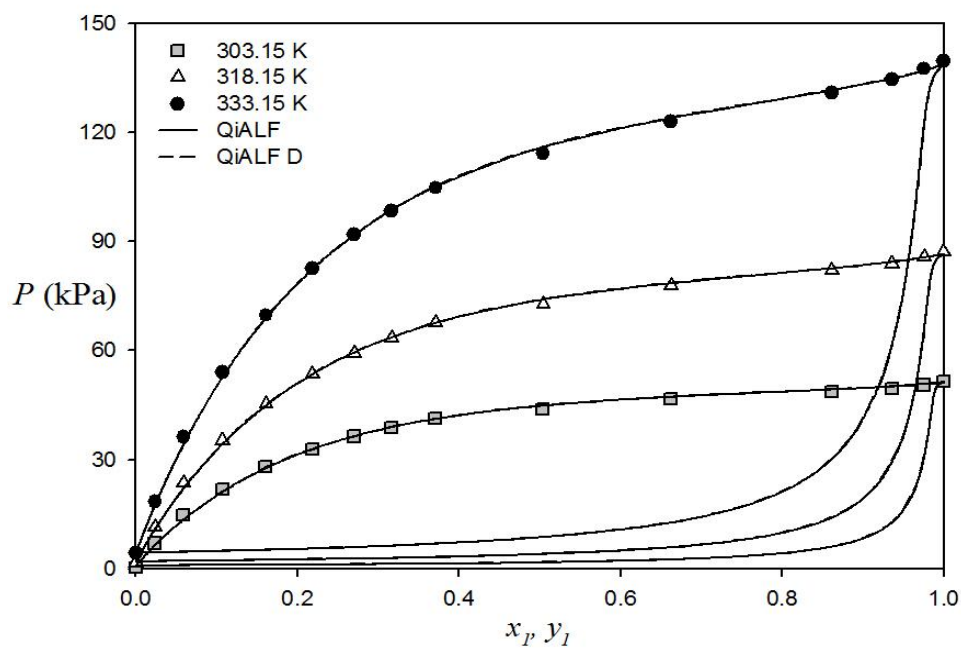


그림 3.15 2,2-Dimethylbutane+*iso*C₃E₁ (상) 그리고
2,3-Dimethylbutane+*iso*C₃E₁(하)에 대한
QIALF D 모델의 상 평형 다이어그램

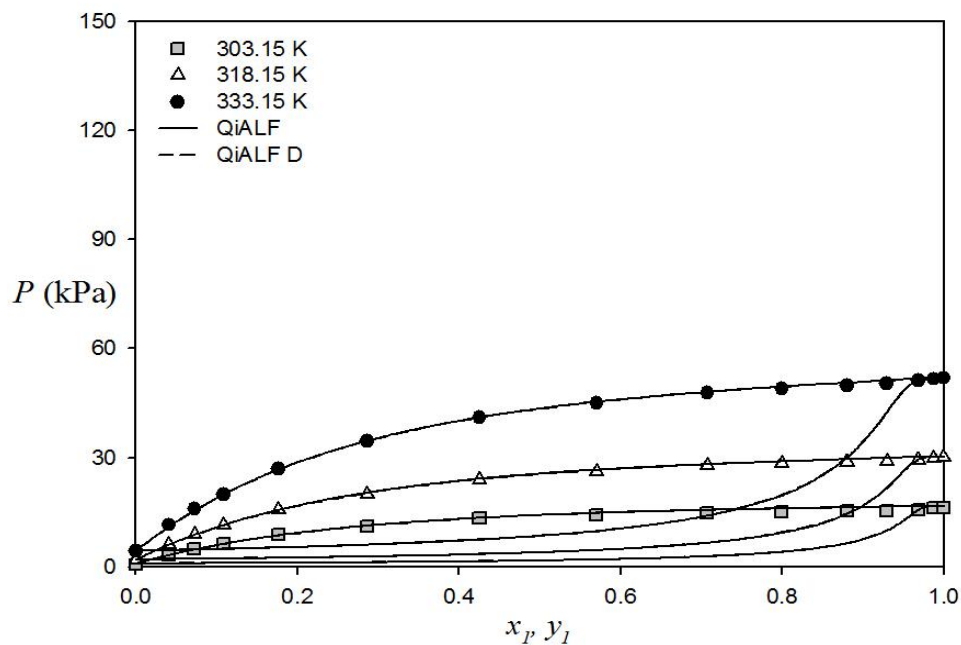
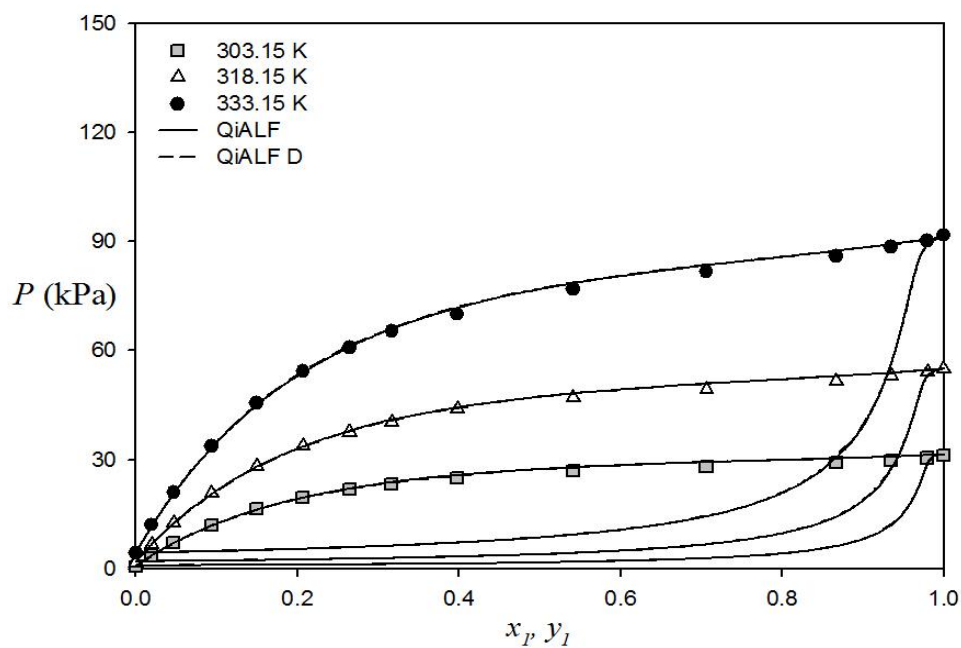


그림 3.16 3-Methylpentane+*iso*C₃E₁(상) 그리고 Cyclohexane +*iso*C₃E₁(하)에 대한 QIALF D 모델의 상 평형 다이어그램

4. 결론 및 향후 과제

본 연구에서는 분자 내, 분자 간 수소결합이 동시에 존재하여 회합성이 강하게 나타나고, 이로 인해 상 거동 예측에 어려움을 나타내는 알콕시에탄올을 선정하여 상 거동 측정을 진행하였다. 기존에 발표된 연구 논문 중 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol, C_1E_1), 2-에톡시에탄올(2-Ethoxyethanol, C_2E_1) 혼합물의 상 거동 측정은 몇 차례 보고 된 적이 있다. 따라서 본 연구에서는 그 다음 사슬에 해당하는 2-프로폭시에탄올(2-Propoxyethanol, C_3E_1)과 그 이성질체인 2-아이소프로폭시에탄올(2-Isopropoxyethanol, $isoC_3E_1$) 그리고 2-뷰톡시에탄올(2-Butoxyethanol, C_4E_1)을 선정하였다. 이들 알콕시에탄올은 여러 가지 알케인 또는 알코올과 혼합하여 각각의 상 거동을 비교하였다. 실험 조건에 대해서는 100kPa, 80kPa, 60kPa에서 각각 측정 된 등압 상 평형 실험과, 303.15K, 318.15K, 333.15K에서 측정 된 등온 상 평형 실험으로 나누어 진행하였다.

각각의 측정된 시스템은, 등압 시스템에 대하여, 기체상은 Second-Virial 상태방정식 그리고 액체상은 활동도 모델(NRTL, UNIQUAC, Wilson)을 이용하여 계산하였고, 등온 시스템에 대하여, 기체상은 Peng-Robinson 상태방정식 그리고 액체상은 Peng-Robinson EoS에 Wong-Sandler 혼합 규칙을 결합한 후, 각각의 활동도 모델(NRTL, UNIQUAC, Wilson)을 적용하여 계산하였다.

상 평형 계산 결과는 크게 알콕시에탄올+알케인 시스템과 알콕시에탄올+알코올 시스템으로 나눌 수 있었다. 먼저 알콕시에탄올+알케인 시스템에 대하여 계산에 사용된 대부분의 모델들이 비교적 좋은 상 거동 예측 결과를 제공해 주었다. 그 중에서도 NRTL 모델이

등압 시스템과 등온 시스템 모두 가장 좋은 결과를 보여주었다.

하지만, 알콕시에탄올+알코올 시스템에서는 상 거동 예측 성능이 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 이는 앞에서 언급하였듯이, 알콕시에탄올이 분자 내, 분자 간 수소결합을 동시에 이루는 자기회합성 물질이고, 그로 인해 알코올과 혼합할 경우 회합성이 증가하였기 때문으로 해석할 수 있다. 실제로, 알콕시에탄올은 알케인과 혼합되었을 경우 서로 다른 2 가지의 분자 간 수소결합과 1 가지의 분자 내 수소결합, 총 3 가지의 수소결합이 존재하는데 반해, 알코올과 혼합되면, 서로 다른 5 가지의 분자 간 수소결합과 1가지의 분자 내 수소결합, 총 6가지의 수소결합이 존재하여 회합성이 훨씬 증가함을 알 수 있다. 계산에 사용된 모델들은 회합성을 고려하지 않은 모델이므로 이러한 결과는 당연한 것이다. 따라서, 회합성이 고려된 다른 모델들의 적용이 필요하였다.

회합성이 고려된 모델들은 여러 가지가 있지만, 본 연구에서는 가장 최근에 개발되어 우수한 성능을 나타내는 QLF 모델을 선정하였다. QLF는 Lattice 계열의 상태방정식으로써 SAFT 모델은 물론, 비교적 최근의 Lattice 모델인 NLF 보다 뛰어난 상 거동 예측 성능을 제공한다. QLF 모델을 적용한 결과, 알콕시에탄올+알코올 시스템에서 상 거동 예측 결과는 상당히 개선 되었음을 알 수 있었다.

이에 더하여 QiALF 모델의 적용도 함께 진행하였다. QiALF는 Veytsman statistics를 이용하여 분자 내 수소결합과 분자 간 수소결합을 통계역학적으로 직접 고려한 뒤, 이를 QLF와 결합한 모델이다. 상 평형 계산 결과 QiALF는 QLF보다 더 뛰어난 결과를 제공함을 알 수 있었다.

하지만, 기존의 QiALF에 사용된 정준 분배함수는 ideal gas limit 상태에서 이론적 오류가 존재함을 발견하였다. 본 연구에서는 이를

해결하기 위하여 밀도 항을 추가 적용하였다. 기존의 정준 분배함수는 분자 간 수소결합에 대한 전체 가능성을 나타내는 P_{inter} 에만 밀도 항이 적용되어 있었지만, 분자 내 수소결합에 대한 전체 가능성을 나타내는 P_{intra} 에도 밀도 항을 적용시킴으로써 이론적 오류를 해결할 수 있었다. 게다가 상 평형 예측 성능 또한 변함없이 훌륭하였으므로, 수정된 사항을 적용하여 기존의 QiALF를 대체할 수 있게 되었다.

현재의 QiALF 모델은, 알콕시에탄올의 상대물질을 inert로 가정하여 유도되었다. 따라서, 본 연구에서 측정한 알콕시에탄올+알케인 시스템에는 곧바로 적용이 가능하다. 하지만, 상대물질이 알코올인 경우에는 추가 연구가 필요하다. 그 이유는 고려해야 할 수소결합의 종류가 2배로 증가하고, 이를 두 성분 모두에 적용해야 하며, 각각의 결합에 대하여 acceptor와 donor의 작용까지 나누어 생각해야 하므로, 모든 수소결합을 고려하는 유도과정이 너무 복잡하기 때문이다. 그럼에도 불구하고 이를 유도할 수 있다면, QiALF는 분자 내 수소결합이 함께 고려되어야 하는 회합성 시스템에 가장 잘 어울리는 상태방정식 중 하나로 자리매김할 수 있을 것이다.

본 연구를 통해 분자 내, 분자 간 회합이 동시에 고려되어야 하는 혼합물 시스템의 상 평형 데이터 축적과, 이를 예측하는 열역학적 이론 모델을 개발하였다. 만약, 연구의 결과물이 곧바로 공정 모사기와 물성 데이터베이스에 이식된다면, 즉각적인 산업적, 학술적 응용이 가능하여 공정 산업 육성에 기여할 수 있다. 또한, KDB 와 같은 한국형 물성 DB 에 제공되어 국내적으로 관련 기반 산업 육성에도 이바지 할 것이다. 중장기적으로는 국내 공정 산업의 경쟁력 제고와 수입 기술의 대체 효과도 기대할 수 있을 것으로 본다.

5. 참고 문헌

- [1] M.I. Davis, M. Chacon, *Thermochim Acta* 190 (1991) 259–265.
- [2] H.-H. Lai, L.-J. Chen, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 251–253.
- [3] H.-S. Lee, H. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 1358–1360.
- [4] S.G. Oh, J.G. Kim, J.D. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* 4 (1987) 53.
- [5] F.J. Carmona, V.R. Bhethanabotla, S.W. Campbell, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 47–59.
- [6] F.J. Carmona, J.A. Gonzalez, I.G. de la Fuente, J.C. Cobos, V.R. Bhethanabotla, S.W. Campbell, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 699–703.
- [7] B. Ramsauer, R. Neueder, W. Kunz, *Fluid Phase Equilib.* 272 (2008) 84–92.
- [8] B.A. Veytsman, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8499–8500.
- [9] I.G. Economou, M.D. Donohue, *AIChE J.* 37 (1991) 1875–1894.
- [10] M.D. Donohue, I.E. Economou, *Fluid Phase Equilib.* 116 (1996) 518–529.
- [11] R.A. Hedemann, J.M. Prausnitz, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 73 (1976) 1773–1776.
- [12] G.D. Ikononou, M.D. Donohue, *Fluid Phase Equilib.* 39 (1988) 129–159.
- [13] A. Anderko, *Fluid Phase Equilib.* 45 (1989) 39–67.
- [14] A. Anderko, *Fluid Phase Equilib.* 50 (1989) 21–52.

- [15] C. Panayiotou, I.C. Sanchez, J. Phys. Chem. 95 (1991) 10090–10097.
- [16] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 1709–1721.
- [17] S.H. Huang, M. Radosz, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 2284–2294.
- [18] J.S. Suresh, J.R. Elliott, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 2783–2794.
- [19] G.M. Kontogeorgis, E. Voutsas, I. Yakoumis, D.P. Tassios, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4310–4318.
- [20] F. Dolezalek, Phys. Chem. 64 (1908) 727–747.
- [21] A. Anderko, Fluid Phase Equilib. 75 (1992) 89–103.
- [22] P. Vimalchand, G.D. Ikononou, M.D. Donohue, Fluid Phase Equilib. 43 (1988) 121–135.
- [23] I.G. Economou, G.D. Ikononou, P. Vimalchand, M.D. Donohue, AIChE J. 36 (1990) 1851–1864.
- [24] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, J. Phys. Chem. 80 (1976) 2352–2362.
- [25] R.H. Lacombe, I.C. Sanchez, J. Phys. Chem. 80 (1976) 2568–2580.
- [26] C. Panayiotou, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2960–2969.
- [27] M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. 35 (1984) 19–34.
- [28] M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. 35 (1984) 35–47.
- [29] M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. 42 (1986) 459–476.
- [30] M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. 42 (1986) 477–492.

- [31] Y.-H. Fu, S.I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1897–1909.
- [32] T. Kraska, K.E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4727–4737.
- [33] T. Kraska, K.E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4738–4746.
- [34] F.J. Blas, L.F. Vega, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 660–674.
- [35] A. Gil-Vilegas, A. Galindo, P.J. Whitehead, S.J. Mills, G. Jackson, A.N. Burgess, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4168–4186.
- [36] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260.
- [37] N. von Solms, M.L. Michelsen, G.M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1098–1105.
- [38] J.G. Hayden, J.P. O’ Connell, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 14 (1975) 209–216.
- [39] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [40] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.
- [41] G.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127–130.
- [42] D.Y. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 15 (1976) 59–64.
- [43] D. S. Hill Wong and S. I. Sandler, *AIChE J.*, 38 (1992) 671–680.
- [44] M.S. Shin, H. Kim, *Fluid Phase Equilib.* 246 (2006) 79–88.

- [45] M.S. Shin, H. Kim, J. Chem. Thermodyn. 40 (2008) 1110–1115.
- [46] S. Hyeong, S. Jang, H. Kim, Korean J. Chem. Eng. 30 (2013) 434–439.
- [47] B.N. Taylor, C.E. Kuyatt, NIST Technical Note 1297; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 1994.
- [48] E.F.G. Herington, J. Inst. Pet. 37 (1951) 457–470.
- [49] H.C. Van Ness, S.M. Byer, R.E. Gibbs, AIChE J. 19 (1973) 238–244.
- [50] K. Kojima, H.M. Moon, K. Ochi, Fluid Phase Equilib. 56 (1990) 269–284.
- [51] K. Kurihara, Y. Egawa, K. Ochi, K. Kojima, Fluid Phase Equilib. 219 (2004) 75–85.
- [52] J.W. Kang, V. Diky, R.D. Chirico, J.W. Magee, C.D. Muzny, I. Abdulagatov, A.F. Kazakov, M. Frenkel, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 3631–3640.
- [53] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor–Liquid Equilibria Using UNIFAC; Elsevier: Amsterdam, 1977.
- [54] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, 2001. <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [55] DIPPR 801 Database, Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers.

- [56] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, Organic solvents, in: Weissberger (Ed.), Techniques of Chemistry, vol. II, Wiley, New York, 1986.
- [57] J.M. Prausnitz, T.F. Anderson, E.A. Grens, C.A. Eckert, R. Hsieh, J.P. O'Connell, Computer Calculations for Multicomponent Vapor–Liquid and Liquid–Liquid Equilibria, Prentice–Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1980.
- [58] K.G. Joback, R.C. Reid, Chem. Eng. Commun. 57 (1987) 233–243.
- [59] BASF online, solvents, Technical Information, 67056 Ludwigshafen, Germany, <http://www.solvents.basf.com>.
- [60] J. Wisniak, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1531–1533.
- [61] S.D. Barnicki, Chem. Eng. Prog. 98 (2002) 58–67.
- [62] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, McGraw–Hill, Fifth Edition.
- [63] L. Constantinou, R. Gani, AIChE J. 40 (1994) 1697–1710.
- [64] G.M. Wilson, L.V. Jasperson, "Critical Constants T_c , P_c Estimation Based on Zero, First and Second Order Methods", AIChE Spring Meeting, New Orleans, LA, 1996.
- [65] J. Marrero, E. Pardillo, AIChE J. 45 (1999) 615–621.
- [66] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, Fluid Phase Equilib. 52 (1989) 31–38.
- [67] S.H. Huang, M. Radosz, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 1994–2005.

- [68] C. McCabe, A. Gil-Vilegas, G. Jackson, *Chem. Phys. Lett.* 303 (1999) 27–36.
- [69] A. Tihic, G.M. Kontogeorgis, N. von Solms, M.L. Michelsen, *Fluid Phase Equilib.* 248 (2006) 29–43.
- [70] G.M. Kontogeorgis, I.V. Yakoumis, H. Meiger, E.M. Hendriks, T. Moorwood, *Fluid Phase Equilib.* 158–160 (1999) 201–209.
- [71] G. M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, G.K. Folas, S. Derawi, N. von Solms, E.H. Stenby, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4855–4868.
- [72] G. M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, G.K. Folas, S. Derawi, N. von Solms, E.H. Stenby, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4869–4878.
- [73] L. Ruffine, P. Mougin, A. Barreau, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7688–7699.
- [74] Y. Lin, K. Thomsen, J.-C. de Hemptinne, *AIChE J.* 53 (2007) 989–1005.
- [75] J.R. Elliott, S.J. Suresh, M.D. Donohue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1476–1485.
- [76] J.S. Suresh, J.R. Elliott, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 2783–2794.
- [77] J.S. Suresh, J.R. Elliott, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 524–532.
- [78] A.S. Puhala, J.R. Elliott, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 3174–3179.

- [79] J. Wu, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1634–1643.
- [80] O. Pfohl, A. Pagel, G. Bruner, *Fluid Phase Equilib.* 157 (1999) 53–79.
- [81] C. Perakis, E. Voutsas, K. Magoulas, D. Tassios, *fluid Phase Equilib.* 243 (2006) 142–150.
- [82] C.A. Perakis, E.C. Voutsas, K.G. Magoulas, D.P. Tassios, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 932–938.
- [83] E. Voutsas, C. Perakis, G. Pappa, D. Tassios, *Fluid Phase Equilib.* 261 (2007) 343–350.
- [84] Z. Huang, Y.C. Chiew, M. Feng, H. Miao, J.-H. Li, L. xu, J. *Supercrit. Fluids* 43 (2007) 259–266.
- [85] R.H. Lacombe, I.C. Sanchez, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2568–2580.
- [86] E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- [87] S.S. You, K.P. Yoo, C.S. Lee, *Fluid Phase Equilib.* 93 (1994) 193–213.
- [88] S.S. You, K.P. Yoo, C.S. Lee, *Fluid Phase Equilib.* 93 (1994) 215–232.
- [89] K.P. Yoo, H. Kim, C.S. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* 12 (1995) 277–288.
- [90] K.P. Yoo, H. Kim, C.S. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* 12 (1995) 289–299.
- [91] M.S. Shin, K.P. Yoo, C.S. Lee, H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* 23 (2006) 469–475.

- [92] S. Jang, M.S. Shin, H. Kim, Korean J. Chem. Eng. 26 (2009) 225–229.
- [93] M.S. Shin, K.P. Yoo, C.S. Lee, H. Kim, Korean J. Chem. Eng. 23 (2006) 476–481.
- [94] M.S. Yeom, K.P. Yoo, B.H. Park, C.S. Lee, Fluid Phase Equilib. 158–160 (1999) 143–149.
- [95] B.H. Park, J.W. Kang, K.P. Yoo, C.S. Lee, Fluid Phase Equilib. 194–197 (2002) 609–617.
- [96] J.H. Lee, C.S. Lee, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 1817–1821.
- [97] J.W. Kang, J.H. Lee, K.P. Yoo, C.S. Lee, Fluid Phase Equilib. 194–197 (2002) 77–86.
- [98] M.S. Shin, H. Kim, Fluid Phase Equilib. 256 (2007) 27–33.
- [99] E. Neau, Fluid Phase Equilib. 203 (2002) 133–140.
- [100] W. Tester, M. Modell, Thermodynamics and Its Applications, third ed., Prentice Hall PTR, New Jersey, 1996, pp. 340–344.
- [101] D. Missopolinou, C. Panayiotou, Fluid Phase Equilib. 156 (1999) 51–56
- [102] D. Missopolinou, K. Ioannou, I. Prinos, C. Panayiotou, Z. Phys. Chem. 216 (2002) 905–918

Abstract

Phase Behavior of Alkoxylated Alcohol Mixtures Including Intramolecular Association

Seonghoon Hyeong

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

In this study, measurement of phase behavior for alkoxyethanol which shows highly association and difficult prediction of phase behavior since it has both intra- and inter- molecular association were carried out. Alkoxyethanol was mixed with alkane or alcohol and phase behavior of each system is compared. Experimental conditions are divided into two systems. The one is isobaric systems which are measured at 100kPa, 80kPa, 60kPa, and the other is isothermal systems which are measured at 303.15K, 318.15K, 333.15K.

The isobaric measured systems are correlated with Second Virial equation of state for the vapor phase and activity coefficient models

(NRTL, UNIQUAC, Wilson) for the liquid phase. And the isothermal systems are correlated with Peng–Robinson equation of state for the vapor phase. For the liquid phase, Peng–Robinson EoS with Wong–Sandler mixing rule which combined with activity coefficient models (NRTL, UNIQUAC, Wilson) was used. Alkoxyethanol+alkane systems showed good agreement with correlation results. However, alkoxyethanol+alcohol systems does not showed good because of highly association.

Accordingly, QLF model and QiALF model, which is considered association, are added for correlations. QLF model provided entirely improved performance for alkoxyethanol+alcohol systems, moreover, QiALF model showed better than QLF model.

By the way, it is discovered that physical partition function term of intramolecular hydrogen bonding has theoretical error in the ideal gas limit state. In this study, the error could be solve by applying additional density term. Furthermore, performance of the improved model showed also good. So, new improved QLF model could replace the original QLF model.

Keywords : Phase equilibrium, Association fluid, Alkoxyethanol, Intra– and Inter– molecular association, Veytsman statistics, QLF · QALF · QiALF equation of state

Student Number : 2008–22986